1913

No. 15 u. 16

JOURNAL

UNIV.

VON

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN
FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND R. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, TH. CURTIUS, K. ELBS,
O. FISCHER, F. FÖRSTER, R. RASSOW

UNTER SCHRIFTLEITUNG
VON

A. DARAPSKY.

NEUE FOLGE. BAND 88.

DRITTES UND VIERTES HEFT.

LEIPZIG, 1913.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH
DÖRRIENSTRASSE 16.

Inhalt

	Seite
Mitteilung aus dem [illegible] Laboratorium der Technischen Hochschule [illegible].	
J. Bredt: Über [illegible] (Fortsetzung) [illegible] Über [illegible] Umlagerung von [illegible] und [illegible] und über die [illegible] des β-[illegible]. [illegible]	65
F. Henrich: Über [illegible] Mineralien in Bayern. Zweite Mitteilung.	
I. Über den Fluorit vom Wölsenberg	73
II. Über den Kupferuranit (Kupferuranglimmer, Chalkolith, Torbernit) vom Steinbruch Fuchsbau bei Leupoldsdorf im Fichtelgebirge	77
Artur Rydén: Über die p-Sulfosäure des [illegible] und einige ihrer Derivate	86
J. V. Dubsky und M. Spritzmann:	
I. Die Salzbildung der Nitrone, Nitro- und Phenyl-[illegible]	105
II. Die Affinitätsabstufung der Kupfersalze der [illegible]	112
Daniel Lagerlöf: Thermochemische Studien	123

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Adresse der Redaktion:

Prof. Dr. [illegible], Cöln a. Rh., [illegible]

Einlauf

Wilhelm [illegible] und [illegible]: Über die [illegible] von [illegible] (Eingegangen [illegible] 1921.)

Hermann [illegible] und [illegible]: Über [illegible] (Eingegangen [illegible] 1921.)

[illegible] Sandberg: [illegible] (Eingegangen [illegible] November 1921.)

O. [illegible]: Über [illegible] (Eingegangen [illegible] 1921.)

Mitteilung aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule Aachen.

Über Camphozean-aldehydsäure (tert.-sek.)

(Halbaldehyd der Camphersäure).

Zweite Abhandlung;

von

J. Bredt.

Die aktive und die inaktive Camphozean-aldehydsäure sind, wie früher[1]) mitgeteilt wurde, wenig beständige Verbindungen, die an der Luft zu Camphersäure oxydiert werden. Aber auch unter Luftabschluß findet eine Veränderung durch Verflüssigung der krystallisierten Säure statt. Eine kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung der verflüssigten d-Säure in Benzollösung (= 335 statt 184 für $C_{10}H_{16}O_3$) ließ auf Polymerisation schließen, wie solche auch für den Halbaldehyd der Bernsteinsäure[2]) beobachtet wurde.

Camphozean-aldehydsäure läßt sich am besten in Form ihres beständigen Acetats als Acetoxy-β-campholid (Formel V) aufbewahren; letzteres kann durch Verseifen mit kohlensaurem Natron leicht in die Aldehydsäure zurückverwandelt werden.[3]) Das Acetat bildet sich bereits beim Eintragen der Aldehydsäure in wenig Essigsäureanhydrid unter freiwilligem Erwärmen, beim Erkalten der Lösung krystallisiert es aus. Wie in der ersten Abhandlung gezeigt wurde, schmilzt das aktive l-Acetoxy-β-campholid[4]) bei 124—125° und die entsprechende inaktive Verbindung bei 97—98°.

---

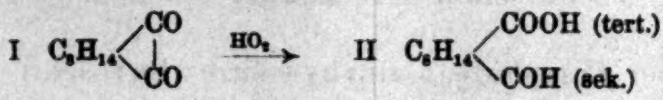
[1]) Dies. Journ. [2] **95**, 63 (1917).

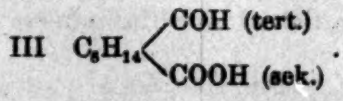
[2]) Ber. **42**, 160 (1909).

[3]) Vgl. dies. Journ. [2] **95**, 69 u. 70 (1917).

[4]) Nach wiederholtem Umkrystallisieren wurde der Schmp. 126 bis 128° gefunden.

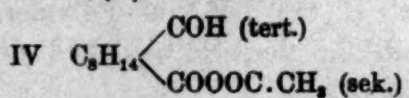
Neuerdings ist es gelungen, noch eine zweite isomere Modifikation dieser Acetate zu erhalten. Die Annahme lag nahe, daß es sich um Acetate des α-Campholids handele, und daß entgegen unserer früheren Annahme bei der Alkalischmelze des Campherchinons (I) doch die sek.-tert. (II) neben der tert.-sek. Aldehydsäure (III) gebildet würde.

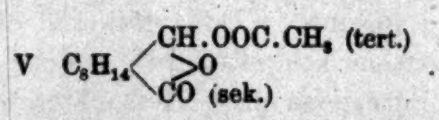




Beim Verseifen der isomeren optisch-aktiven und -inaktiven Acetate mit kohlensaurem Natrium zeigte sich jedoch, daß die gleiche aktive bzw. inaktive tert.-sek. Aldehydsäure zurückgebildet wurde. Also mußten die beiden verschieden schmelzenden Acetate sich von ein und derselben tert.-sek. Aldehydsäure ableiten.

Daraus ergab sich eine zweite Möglichkeit der Erklärung, dahingehend, daß dem einen Acetat die offene Form eines gemischten Anhydrids (IV), dem anderen die eines Acetoxylactons (V) zukomme:





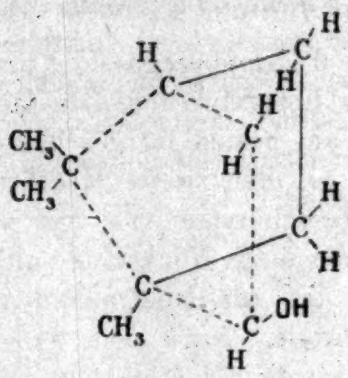
Beide Acetate können aus heißem Wasser ohne wesentliche Zersetzung umkrystallisiert werden. Die kaltgesättigten wäßrigen Lösungen lassen die rote Farbe des Permanganats unverändert. Erst auf Zusatz von Alkalilauge tritt, durch die beim Verseifen entstandene Aldehydsäure, Reduktion ein. Demnach ist anzunehmen, daß der freie Aldehydrest in keinem der beiden Acetate vorliegt.

Als letzte Möglichkeit bleibt dann noch die raumisomere Anordnung der Acetylreste im Molekül, welche zu vergleichen wäre mit der Stellung der Hydroxyle im Borneol und Isoborneol.

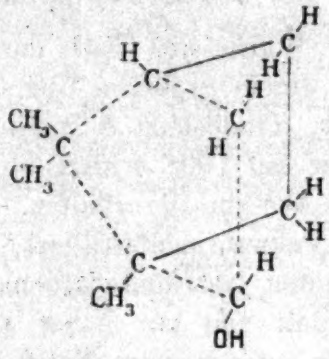
Ich habe die räumlich verschiedenen Stellungen in den Borneolen[1]) mit „Endo und Exo“ bezeichnet.

---

[1]) Studie über die räumliche Konfiguration des Camphers und einiger seiner wichtigsten Derivate. Aus der Festschrift Adolf Wüllner gewidmet zum 70. Geburtstage 13. Juni 1905. Teubner, Leipzig.

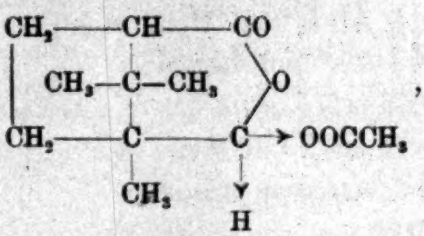


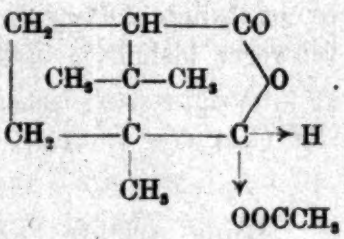
Endo-Borneol



Exo-Borneol

Ebenso kann die Stellung der Acetyle in den beiden Acetoxy-β-campholiden (VI und VII) aufgefaßt werden, wobei einstweilen unentschieden bleibt, welches Acetat als „Endo“ und welches als „Exo“ anzusprechen ist. Darüber sollen weitere Versuche angestellt werden.

VI 

VII 

Experimenteller Teil.

Mitbearbeitet von **L. Ackermann** und **J. Dorren.**

Über Darstellung und Eigenschaften des l-Acetoxy-β-campholids und des (d + l)-Acetoxy-β-campholids (Formel V) sind in der ersten Abhandlung[1]) nähere Angaben gemacht worden. Für l-Acetoxy-β-campholid wurde der Schmp. 124—125° angegeben, durch nochmaliges Umkrystallisieren stieg er auf 126—128°. Neuerdings haben wir die gleichzeitige Bildung der nachstehend beschriebenen, isomeren rechtsdrehenden und isomeren inaktiven Acetylverbindungen beobachtet.

[1]) Dies. Journ. [2] 95, 70 u. 71 (1917).

Iso-d-acetoxy-β-campholid (Formel VI oder VII).

Wurde die frisch dargestellte d-Camphozean-aldehydsäure mit einem größeren Überschuß an Essigsäureanhydrid längere Zeit, mindestens 8 Stunden und am besten im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt, so gelang es, eine zweite Modifikation des Acetats zu erhalten. Das überschüssige Anhydrid wurde im Vakuum abdestilliert, der gelbe ölige Rückstand mit verdünnter Natriumbicarbonatlösung bis zur Neutralisation behandelt und mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen über entwässertem Natriumsulfat wurde die ätherische Lösung stark eingeengt; in der Winterkälte bzw. im Eisschrank schieden sich dann neben den Nadeln des Monoacetats vom Schmelzpunkt 126—128° große, derbe Prismen oder Tafeln mit Neigung zu Zwillingsbildung aus. Diese wurden ausgelesen, von anhaftenden fremden Krystallbüscheln möglichst befreit und wiederholt aus wenig Äther umkrystallisiert. Die schön ausgebildeten Krystalle zeigten den Schmp. 81—83°; sie sind leicht löslich in Benzol, Alkohol, Äther (bei Zimmertemperatur), schwerer löslich in eiskaltem Äther und Ligroin.

0,3425, 0,3209 g gaben 0,7937, 0,7478 g CO_2 u. 0,2472, 0,2300 g H_2O.
Gef. $C_{12}H_{18}O_4$ f. C (63,68) −0,47, −0,12%; f. H (8,02) +0,05, +0,00%.

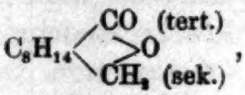
$(\alpha)_D^{18} = +95° 46'$, $c = 6{,}933$ in Benzol.

Beide Acetate, sowohl das bei 126—128°, wie das bei 81—83° schmelzende, sind in heißem Wasser löslich und lassen sich daraus umkrystallisieren. Die erkalteten wäßrigen Lösungen sind ohne Einwirkung auf Permanganatlösung, erst beim Erwärmen und Hinzufügen von Natronlauge tritt unter Verseifung des Acetats zur Aldehydsäure Entfärbung ein.

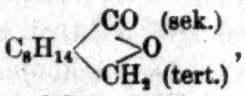
Wie in der ersten Abhandlung gezeigt wurde, liefert das l-Monacetat vom Schmp. 126—128° beim Verseifen mit wäßriger Natriumcarbonatlösung die ursprüngliche Aldehydsäure vom Schmp. 75—77° zurück. Das d-Acetat vom Schmp. 81 bis 83° gab bei derselben Behandlung die gleiche Aldehydsäure, welche nach dem Umkrystallisieren aus Äther bei 74 bis 77° schmolz. Die aus den verschieden schmelzenden Acetaten zurückgewonnenen Aldehydsäuren erwiesen sich auch durch ihre Oxime als ein und dieselbe Camphozean-aldehydsäure (tert.-sek.). Die Oxime schmolzen nach zweimaligem

Umkrystallisieren aus Wasser übereinstimmend bei 154—156°, ein Gemisch aus gleichen Mengen beider Oxime zeigte keine Depression des Schmelzpunktes.

Der endgültige Beweis für die Identität der beiden Aldehydsäuren wurde durch ihre Reduktion erbracht. Wie wir in der früheren Abhandlung[1]) beschrieben haben, entsteht aus der d-Camphozean-aldehydsäure das β-Campholid vom Schmp. 216—217°, welches sich von α-Campholid dadurch unterscheidet, daß es durch Eisessig–Bromwasserstoff nicht zur gebromten Säure aufgespalten wird.



α-Campholid



β-Campholid

Die aus dem niedrig schmelzenden d-Acetat zurückgewonnene Aldehydsäure ergab bei der Reduktion ein Lacton, welches in seinem Schmelzpunkt und dem Verhalten gegen Eisessig–Bromwasserstoff mit dem β-Campholid übereinstimmte.

Iso-(d + l)-acetoxy-β-campholid.

Es hat sich herausgestellt, daß auch aus der (d + l)-Camphozean-aldehydsäure durch längeres Erhitzen mit viel Essigsäureanhydrid zwei isomere Monacetate entstehen, und zwar neben dem früher beschriebenen vom Schmp. 97—98° ein anderes vom Schmp. 73—74°. Das Reaktionsprodukt wird aus wenig Äther unter starkem Abkühlen umkrystallisiert. Das Acetat vom Schmp. 97—98° krystallisiert in feinen Nadeln, das vom Schmp. 73—74° in flachen Tafeln. Man trennt dieselben durch Aussuchen mit einer Pinzette und krystallisiert sie wiederholt um. Beim Verseifen mit Natriumcarbonat wird aus beiden die Aldehydsäure vom Schmp. 61—64° zurückgebildet. Die Verhältnisse liegen demnach ebenso, wie bei den optisch aktiven Acetaten der d-Aldehydsäure. Das (d + l)-Acetat vom Schmp. 73—74° zeigte dieselbe Zusammensetzung, wie das vom Schmp. 97—98°.

0,3020 g gaben 0,7053 g CO_2 und 0,2202 g H_2O.

Gef. $C_{12}H_{18}O_4$ f. C (63,67) +0,02; f. H (8,02) +0,14.

[1]) Dies. Journ. [2] **95**, 71 (1917).

Über intramolekulare Umlagerung von primären Aminen und Aminosäuren der Camphozeanreihe und über die Konstitution des β-Campholids;

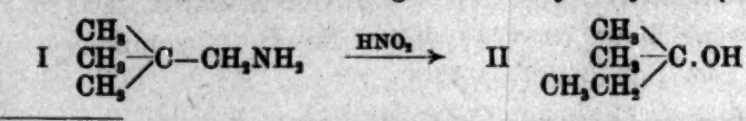
von J. Bredt.

Für die Konstitutionsbestimmung der Camphozean-aldehydsäure hat sich, wie in den vorhergehenden Abhandlungen gezeigt wurde, das β-Campholid von grundlegender Bedeutung erwiesen. Über die Eigenschaften dieses β-Lactons weichen die Literaturangaben verschiedener Autoren vollständig voneinander ab.

Haller und Blanc erhielten die Verbindung durch Reduktion des sauren Camphersäure-β-methylesters mit Natrium in Alkohol. Sie geben den Schmp. 218—220° an. Hiermit stimmen die Eigenschaften überein, welche wir an dem Reduktionsprodukt der Camphozean-aldehydsäure[1]) beobachteten. Die Entstehung desselben β-Campholids wäre auch bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf β-Aminocampholsäure[1]) (tert.-sek.) zu erwarten gewesen. Diese Umsetzung haben Rupe und Splittgerber[2]) ausgeführt, aber die Eigenschaften des erhaltenen Lactons waren ganz andere als die des β-Campholids; das Produkt stellte ein schwach gelbliches, angenehm terpenartig riechendes Öl vom Siedep. 121—122° (12 mm) dar. Auch aus dem Anhydrid der β-Aminocampholsäure konnte von Tafel und Bublitz mittels salpetriger Säure über das Nitroso-β-camphidon kein einheitliches β-Campholid gewonnen werden.

Wir sind nun der Ursache dieser scheinbaren Widersprüche nachgegangen und fanden die Erklärung in einer vollständigen oder teilweisen Atomumlagerung bei der Zersetzung der β-Diazocampholsäure (tert.-sek.) und des Nitroso-β-camphidons.

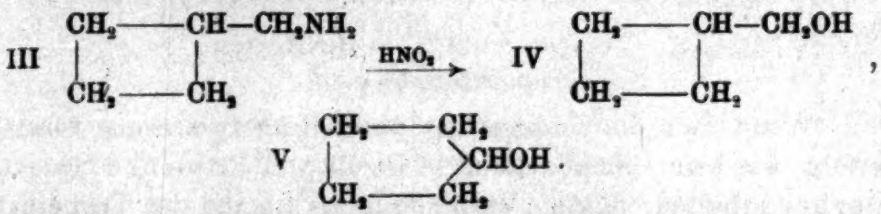
Im Jahre 1891 haben M. Freund und F. Lenze[3]) gezeigt, daß Tertiärbutylcarbinamin (I) durch Einwirkung von salpetriger Säure unter Atomverschiebung zum Amylenhydrat (II) führt:



[1]) Die Formelgleichungen für die verschiedenen Bildungsarten und Bildungsmöglichkeiten des β-Campholids finden sich dies. Journ. [2] 95, 72 (1917).

[2]) Ber. 40, 4318 (1907). [3]) Ber. 24, 2150 (1891).

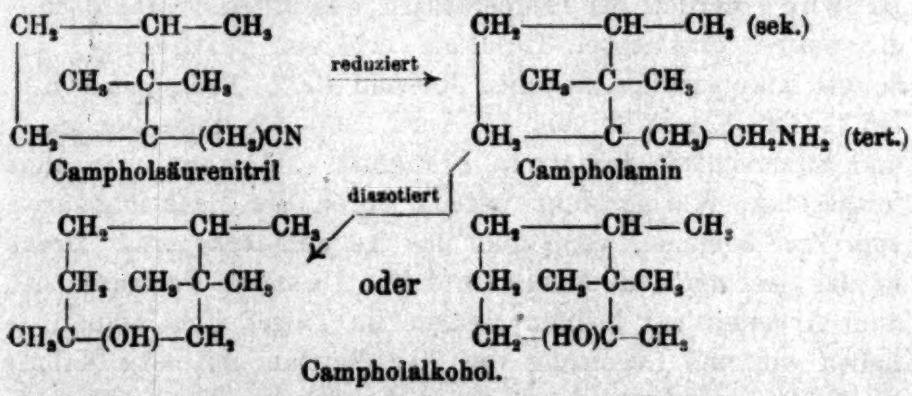
Demjanow und Luschnikow[1]) fanden, daß die aus Tetramethylen-methylamin (III) durch Diazotieren dargestellte Verbindung als Gemisch eines primären (IV) und eines sekundären (V) Alkohols anzusehen sei:



Diese Reaktion erfolgt unter teilweiser Isomerisation eines viergliedrigen zu einem fünfgliedrigen Ring, und zwar bei niederer Temperatur.

G. Errera[2]) hat durch die Einwirkung von Natrium auf die alkoholische Lösung des Campholsäurenitrils das Campholamin erhalten. Dieses Amin sollte als primäre Base beim Diazotieren regelrecht einen primären Alkohol bilden. Tatsächlich entsteht aber ein tertiärer Alkohol, der sog. Campholalkohol.

Errera nimmt bereits eine Atomverschiebung an, im übrigen vermochte er den Reaktionsmechanismus nicht zu deuten. Auf Grund der Bredtschen Campholsäureformel[3]) ergibt sich an Hand der vorgenannten Analogien folgende Erklärung:



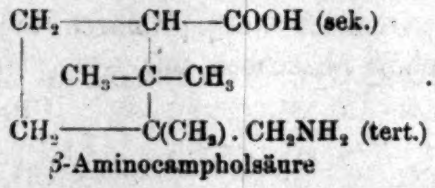
Die Isomerisation findet statt unter Erweiterung eines fünfgliedrigen zu einem sechsgliedrigen Ring.

Die β-Aminocampholsäure, welche Rupe und Splittgerber diazotierten, unterscheidet sich vom Campholamin nur

---

[1]) Chem. Centr. 1903, I, S. 828.
[2]) Chem. Centr. 1892, II, S. 913; 1894, I, S. 153.
[3]) Ber. 26, 3055 (1893).

dadurch, daß an sekundärer Stelle Methyl durch Carboxyl ersetzt ist:



β-Aminocampholsäure

Wenn hier die Umlagerung unter Ringerweiterung ebenso erfolgt wie beim Campholamin, so ist die von Rupe und Splittgerber erhaltene flüssige Verbindung als Lacton der Trimethylhexamethylen-oxycarbonsäure anzusprechen, und nicht als β-Campholid. Aus dem Nitroso-β-camphidon scheint nach den Angaben von Tafel und Bublitz[1]) auch das β-Campholid zu entstehen, aber doch nur als Nebenprodukt.

Berichtigung;

von **J. Bredt.**

In der ersten Abhandlung (dies. Journ. [2] **95**, 65 Anm.) ist durch einen Schreibfehler für die Bildungstemperatur des Natriumamids 600° statt 400° angegeben. Nach Dennis und Browne[2]) werden bei Temperaturen wesentlich oberhalb 350° die besten praktischen Resultate erhalten. Titherley[3]) arbeitete hauptsächlich zwischen 300 und 400°. Nach dem D.R.P. Nr. 117623 Klasse 12 vom 11. April 1900 der deutschen Gold- und Silberscheide-Anstalt in Frankfurt a. M. kann man ohne fortgesetzte Wärmezufuhr bereits durch die Reaktionswärme zum Ziel kommen, wenn man das Ammoniakgas unter Druck in das geschmolzene Metall einpreßt. Da dieses Verfahren sich zum Arbeiten mit kleinen Mengen im Tiegel nicht eignet, so haben wir eine Legierung von 20 g Natrium mit 10 g Kalium empfohlen, welche im Laufe von 2 Stunden bei 270—280° auch dann, wenn das Ammoniak auf die Oberfläche der geschmolzenen Metalle geleitet wird, in das Gemisch der Alkaliamide übergeführt werden kann.

---

[1]) Ber. **38**, 3811 (1905). [2]) Z. anorg. Chem. **40**, 87 (1904).
[3]) Journ. Chem. Soc. **65**, 504 (1894).

Über radioaktive Mineralien in Bayern[1]);

von

F. Henrich.

Zweite Mitteilung.

I. Über den Flußspat vom Wölsenberg.

In einer früheren Mitteilung[2]) habe ich auf die Möglichkeit hingewiesen, daß der Flußspat vom Wölsenberg bei Wölsendorf in der Oberpfalz (der sog. Stinkfluß) seine Färbung und seinen Geruch dem Einfluß radioaktiver, ihn begleitender Mineralien (Uranglimmern) verdanken könne.[3]) Ich wollte versuchen, die Frage experimentell zu prüfen. Das konnte inzwischen durch das freundliche Entgegenkommen der Herren Professoren Dr. Stefan Meyer vom Institut für Radiumforschung in Wien und Dr. E. Goldstein in Berlin geschehen. Es sei mir gestattet, beiden Herren auch an dieser Stelle bestens zu danken.

Nach den schon früher referierten Versuchen von Doelter spricht Flußspat auf Radiumstrahlen leicht an und verfärbt sich schnell unter deren Einfluß. Stefan Meyer und K. Przibram fanden dann weiter, daß das Mineral durch β-Strahlung blau gefärbt wird und danach bereits in heißem Wasser bis herunter zu 60° thermoluminisziert. Bei mehrstündigem Kochen verschwindet diese Eigenschaft, und das Material entfärbt sich auf seine ursprüngliche Farbe. Wie Kunzit zeigt Flußspat die Eigenschaft, durch β-γ-Strahlen bei wesentlich niedriger Temperatur zum Leuchten zu kommen; mit der Rückveränderung der Farbe kann dies Verhalten wieder zum Verschwinden gebracht werden.[4]) Privatim teilte mir Herr St. Meyer

[1]) Diese Arbeit ist als ein Teil der Untersuchung der Wässer und Mineralien Bayerns auf Radioaktivität zu betrachten.

[2]) Sitzungsber. d. Physik.-Med. Sozietät in Erlangen, Bd. 46, 1 ff. (1914).

[3]) Wie mir Herr Dr. Laubmann in München kürzlich privatim mitteilte, hat auch er vermutet, daß der Geruch des Wölsenberger Flußspats mit radioaktiven Erscheinungen zusammenhängt.

[4]) Stefan Meyer u. K. Przibram, Sitzungsber. d. Wien. Akad., Abt. II a. 1912, S. 1413.

noch mit: Flußspat „läßt sich leicht verfärben, wird violett — nach unserer Anschauung infolge Entladung des Ca-Ions — und es wird dabei eine Grenze der Intensität der Verfärbung erreicht, die durch weitere Bestrahlung nicht vertieft werden kann. Im Dunkeln aufbewahrt, entfärbt sich ein so verfärbtes Stück nur sehr langsam unter dem Einfluß ionisierenden Lichtes oder durch Erwärmung leicht. Wir haben hier (in Wien) zahlreiche Flußspatvarietäten untersucht und sind auch zu der Anschauung gekommen, daß das häufig in der Natur auftretende Vorkommen, bei denen die Masse beispielsweise grün, die Spitzen violett sind, dadurch zu erklären ist, daß im Drusen-innern die Spitzen mit, wenn auch sehr verdünnten, so doch Radium-haltigen Lösungen oder Emanationen in Kontakt waren und im Verlaufe länger Zeit derart ihre Farbe erhielten".

Herr Professor Dr. Stefan Meyer hatte nun die Liebenswürdigkeit, ein Stück krystallisierten, farblosen Flußspats, den ich ihm sandte, längere Zeit hindurch (2–3 Monate) den Strahlen von ca. 1 g $RaCl_2$ auszusetzen. Ich wollte dann sehen, ob der Spat sich zu einer solchen Intensität färbt, wie sie dem Wölsendorfer Flußspat eigen ist, und ob er dann beim Zerschlagen den charakteristischen Geruch des Stinkflusses zeigt. Die α-Strahlen waren nach Mitteilung von Herrn Professor Stefan Meyer nicht zur Wirkung gekommen. Bei der Bestrahlung verhielt sich der von mir eingesandte Flußspat, wie es bei anderen Stücken bereits beobachtet worden war. Er färbte sich rasch, dann aber wollte die Farbe nicht mehr recht tiefer werden, obwohl die Bestrahlung noch beinahe einen Monat fortgesetzt wurde. So kam im Februar 1915 ein Stück in meine Hände, das schön blau gefärbt war — im Innern anscheinend mehr als außen —, das aber in $^1/_2$ cm dicker Schicht noch durchaus durchsichtig sich erwies. Da es nun von den durchsichtigen Varietäten des Wölsendorfer Flußspats bekannt war, daß sie beim Zerschlagen den charakteristischen Geruch nicht zeigen, so war auch von diesem Stück Geruchsentwicklung nicht zu erwarten, und in der Tat zeigte es weder damals noch später und bis zum heutigen Tage den Gestank beim Zerschlagen. Die Farbe des bestrahlten Flußspats ging beim Liegen im Dunkeln etwas zurück, aber heute nach $2^1/_2$ Jahren ist das Stück noch ziemlich intensiv blau gefärbt. Beim Er-

hitzen zeigten Teile dieses Stückes damals wie heute noch eine schöne und charakteristische Erscheinung, die man entweder an einem mit der Pinzette gehaltenen Stückchen oder an Pulver, das sich in einem spitz ausgezogenen Glührörchen befindet, beobachten kann. Schon nach ganz schwachem Erhitzen leuchtet der Flußspat mit einem intensiv grünen Licht. Beim längeren und stärkeren Erhitzen verschwindet dies intensiv grüne Licht, und an seine Stelle tritt ein blaßviolettes, das der Thermoluminiszenz des unbestrahlten Flußspats eigen ist. Es macht den Eindruck, als ob sich das grüne Leuchten von der Flußspatmasse gleichsam wegsublimieren lasse. Einmal verschwunden, kehrt das grüne Leuchten ohne erneute Bestrahlung nicht mehr beim Erhitzen wieder. Man sieht dann immer nur das blaßviolette Leuchten, das allen Flußspaten eigen ist.

Auch heute noch ist das bestrahlte Flußspatstück schwach radioaktiv, eine Eigenschaft, die ihm vor der Bestrahlung abging.

Da bei diesem Bestrahlungsversuch die α-Strahlen abgeschirmt waren (bei ihrer geringen Durchdringungsfähigkeit konnte man sich ja keine erhebliche Wirkung versprechen), so wollte ich noch feststellen, ob positiv geladene Strahlen von größerer Masse nicht doch von Einfluß wären. Darum bat ich Herrn Professor Dr. Goldstein in Berlin, ob er mir nicht farblosen Flußspat mit Kanalstrahlen behandeln wolle. In der entgegenkommendsten Weise hat der berühmte Entdecker der Kanalstrahlen meiner Bitte entsprochen und mir drei Stückchen Flußspat, darunter Stinkfluß, der Wirkung von Kanalstrahlen ausgesetzt. Er schrieb mir darüber folgendes: „Ich habe nun dasjenige Stück, das jetzt in rosa Seidenpapier gewickelt ist (es war schwach gefärbter Flußspat), den Kanalstrahlen ausgesetzt und zwar jede Stelle mindestens 10 Minuten, die meisten Stellen aber länger, bis zu 20 Minuten. Ein Geruch bei nachträglichem Ritzen war jedoch nicht zu bemerken. Die von mir sonst beobachteten Änderungen durch Kanalstrahlen pflegten in Bruchteilen einer Minute erkennbar zu werden. Auch das farblose Stück reagierte nicht mit einer Farbänderung. Von dem Wölsendorfer Mineral habe ich ein kleines Stück abgetrennt, um es im Vakuum spektroskopisch auf Gasentbindung beim Erhitzen zu untersuchen. Doch trat bei Erhitzungen,

die gewöhnlichem Thüringer Glas noch zugemutet werden konnten, keine erkennbare Entbindung von Haloidgas ein."

Es hat sich somit ein experimenteller Beweis dafür, daß der Geruch des Wölsendorfer Flußspats durch Strahlen radioaktiver Beimengungen bedingt werde, nicht erbringen lassen. Ausgeschlossen ist meines Erachtens die Ansicht, daß durch Entladung von Fluorionen freies Fluor im Wölsendorfer Flußspat gebildet werde, nicht. Denn was intensive Strahlung in wenigen Monaten nicht bewirkt, das könnte Jahrtausende andauernde schwächere Strahlung fertig bringen, zumal für die alte von O. Loew seinerzeit geäußerte Ansicht, daß dem Wölsendorfer Flußspat Cerium beigemengt ist und ursprünglich vorhandenes CeF_4 sich bei der Entstehung des Stinkflusses in $CeF_3 + F$ zerlegt habe, kein Anhaltspunkt mehr besteht. Wie früher mitgeteilt, habe ich mich vergeblich bemüht, Cerium im Wölsendorfer Flußspat aufzufinden. Als ich mich nun an Herrn O. Loew mit der Bitte wandte, mir seine Methode zum Nachweis des Ceriums mitzuteilen, schrieb er mir, daß auch ihm ein Nachweis dieses Elementes nicht so geglückt wäre, daß er seine Anwesenheit mit Sicherheit öffentlich behaupten könne. Er habe seine Schlüsse seinerzeit auf den Angaben von verschiedenen Mineralogen aufgebaut, die ihm gesagt hätten, daß seltene Erden, darunter Ceroxyd, im Wölsendorfer Flußspat vorhanden wären. Die Versuche, den Geruch bei Flußspat künstlich zu erzeugen, werden fortgesetzt. Daß der Geruch des Stinkflusses von Fluor herrührt, wird von dem besten derzeitigen Kenner dieses Elementes, Herrn Professor Dr. O. Ruff mit den Worten bestätigt: „Ich habe den Spat in einem eisernen Mörser (sog. Pillenmörser) zerrieben. Der dabei auftretende Geruch ist typisch derjenige von Fluor, so sehr, daß der Gehalt des Fluors an Ozon[1]) nur sehr klein sein kann, wahrscheinlich gleich Null. Nach wenigen Sekunden verschwindet der Fluorgeruch, und an seine Stelle tritt derjenige von Ozon und schließlich von Wasserstoffsuperoxyd. Das Auftreten von Ozon und Wasserstoffsuperoxyd dürfte durch den Feuchtigkeitsgehalt des Spates, Mörsers und der Luft veranlaßt sein."

Da nicht alle Laboratorien in der Lage sind, Fluor dar-

[1]) Vgl. H. Moissan, „Das Fluor und seine Verbindungen", deutsche Ausgabe, 1900, S. 202.

zustellen und den jungen Chemikern den Geruch dieses Elementes zu vermitteln, so wäre es in solchen Fällen angebracht, in der Vorlesung eine Reibschale mit Stückchen von Stinkfluß herumzuschicken, der immer wieder beim erneuten Reiben Fluorgeruch entwickelt. Im Wölsendorfer Flußspat und dem von Moissan untersuchten von Lantigné im Beaujolaisgebirge haben wir somit Fälle, wo Fluor frei in der Natur vorkommt.

II. Über den Kupferuranit (Kupferuranglimmer, Chalkolith, Tobernit) vom Steinbruch Fuchsbau bei Leupoldsdorf im Fichtelgebirge.

In der ersten Abhandlung habe ich bereits einige Versuche mitgeteilt, die ich mit dem oben genannten Kupferuranglimmer vom Fichtelgebirge anstellte. Sie bestätigten den Befund H. Günthers[1]), daß dies Mineral eine sehr starke Radioaktivität besitzt. Von den Kupferuraniten verschiedenen Herkommens sind bereits einige Analysen bekannt, deren Resultate wir im folgenden wiedergeben:

I. Kupferuranit vom Schneeberg in Sachsen (Grube Wolfgang Maassen).
II. Kupferuranit vom Gunnislake bei Callington, Cornwall.
III. Kupferuranit aus Cornwall, vgl. v. Werther, dies. Journ. 43, 334 (1848).
IV. Kupferuranit vom Fuchsbau im Fichtelgeb. Von A. Schwager[2]) analysiert.

	I.	II.	III.	IV.
CuO	8,92	8,50	8,27	7,45 %
UO_3	56,75	59,67	59,03	UO_2 = 60,00 „
SiO_2	4,21	0,40	—	— „
P_2O_5	14,25	14,00	14,34	15,01 „
H_2O	14,70	15,00	15,39	18,34 „
	98,83	97,57	97,03	100,80 %

Auf Grund dieser Analysen hat man die Formel:

$$Cu(UO_2)_2(PO_4)_2 . 8\,H_2O$$

für den Kupferuranit aufgestellt.

[1]) Radioaktive Erscheinungen im Fichtelgebirge. Dissertation zur Erl. des Dr. der techn. Wissenschaften an der Technischen Hochschule zu München, Kulmbach 1914, S. 29.

[2]) L. v. Ammon, Über radioaktive Substanzen in Bayern. Geognost. Jahresb. 1910, S. 193.

Als ich nun einige Bestandteile des Kupferuranits erneut quantitativ bestimmte, erhielt ich Resultate, die von den oben wiedergegebenen abwichen. Ein genaues Studium ergab besonders folgende Umstände als Ursache der Diskrepanzen:

1. Y. Buchholz hat 1903 darauf aufmerksam gemacht, daß der Wassergehalt des Kupferuranits von Redruth in Cornwall erheblich höher ist, als der obigen Formel entspricht. Statt 8 fand er 12 Moleküle Wasser, von denen vier allerdings schon beim Trocknen im Exsiccator weggingen, ein weiteres beim Trocknen bei 75°, wieder eines bei 95°. Erhitzt man nun auf 148—156°, so verdampften weitere 4 Moleküle bei ca. 220°, und zuletzt in der Glühhitze ging der Rest des Wassers weg, so daß der Kupferuranit 21,25% Wasser (entsprechend 12 Molen) verloren hatte. Je nach dem Trocknen mußten also verschiedene Werte für die einzelnen Bestandteile erhalten werden.

2. Als ich unter den gewöhnlichen Bedingungen, also in verdünnt saurer Flüssigkeit, eine Lösung von Kupferuranit mit Schwefelwasserstoff fällte, fiel mit Kupfer stets Uran und Phosphorsäure nieder. Vor der Abscheidung des Urans muß naturgemäß die Phosphorsäure aus der Lösung entfernt werden. Als ich die früher üblichen Verfahren: Schmelzen mit Soda, mit Soda und Cyankalium, mit verkohltem Seignettesalz wiederholte, erhielt ich keine übereinstimmenden Werte.

Darum entschloß ich mich, eine Analyse des Kupferuranits auf ganz neuer Grundlage auszuführen, und benutzte hierzu den Kupferuranit vom Fuchsbau. Durch das liebenswürdige Entgegenkommen der Herren Oskar Gebhardt in Markt Redwitz und Dr. A. Schmidt in Wunsiedel stand mir für die Analyse ausreichend Material zur Verfügung. Es sei mir gestattet, beiden Herren auch an dieser Stelle herzlichst für ihr Entgegenkommen zu danken.

A. Wasserbestimmung: Kupferuranit wurde in einer Menge von 0,6077 g fein gepulvert in ein Wägeröhrchen von bekanntem Gewicht gebracht, dieses in einen frisch mit Schwefelsäure beschickten Vakuumexsiccator gestellt und nun von Zeit zu Zeit gewogen. Es ergaben sich folgende Resultate:

Wägegläschen + Substanz, bevor sie in den Exsiccator eingebracht wurden	18,2680 g
Wägegläschen + Substanz nach 20 stündigem Verweilen im Vakuumexsiccator	18,2265 g
Wägegläschen + Substanz nach weiterem Verweilen darin über Nacht	18,2143 g
Wägegläschen + Substanz nach weiterem Verweilen darin über Samstag und Sonntag	18,2020 g
Wägegläschen + Substanz nach weiterem Verweilen darin einen weiteren Tag	18,2014 g.

Es waren so also rund 11% Wasser entfernt worden. Nun kam eine weitere Versuchsreihe, bei der Gläschen + Substanz in einen Trockenschrank gesetzt wurden:

Gläschen + Substanz $^1/_2$ Tag lang erst auf 80°, später auf 105° erhitzt	18,1862 g (13,46% H_2O)
Gläschen + Substanz $^1/_2$ Tag lang bis auf 110° erhitzt	18,1829 g (14,01% H_2O).

Beim weiteren Erhitzen auf die gleiche Temperatur nahm das Gewicht noch mehr ab. Als aber dann über Nacht ohne Erhitzen im Exsiccator stehen gelassen wurde, nahm das Gewicht wieder etwas zu; im Zimmer einige Tage lang stehen gelassen, stieg das Gewicht auf 18,1867 g (entspr. 13,4%).

Der Wassergehalt verminderte sich nun noch erheblich mehr durch Glühen. Zu dem Zwecke wurde die Substanz in einem Platintiegel von bekanntem Gewicht eingewogen, erst vorsichtig mit kleiner Flamme erhitzt und dann allmählich die Hitze gesteigert, bis zuletzt die volle Flamme eines großen Méker-Brenners zur Wirkung kam. Als ich den Tiegel — nach dem Erkalten in einem gewöhnlichen Exsiccator — wog, erhielt ich schwankende Gewichte, erst als ich Phosphorpentoxyd als Trockenmittel in den Exsiccator gab, war ein konstantes Gewicht zu erlangen. Da ich kein ganz homogenes Material hatte, beziehen sich die folgenden Zahlen auf Substanz weniger das in Salzsäure Unlösliche.

1. 0,6 g Kupferuranit verloren beim Glühen bis zur Gewichtskonstanz	0,1228 g H_2O (20,46%)
2. 0,7385 g Kupferuranit verloren beim Glühen bis zur Gewichtskonstanz	0,1494 g H_2O (20,23%)
3. 0,6844 g Kupferuranit verloren beim Glühen bis zur Gewichtskonstanz	0,14 g H_2O (20,45%).

Ein größerer Wasserverlust war nicht zu erzielen, auch als das Glühen noch so lange fortgesetzt wurde. Die Substanz war zuletzt am Boden etwas schwärzlich, darüber weißgrau gefärbt.

Nun entspricht einem Gehalt von 12 Mol. Wasser, wie ihn Buchholz fand, 21,43% Wasser, dem von mir beim Kupferuranit vom Fuchsbau gefundenen Wasserverlust ein Gehalt von rund 11,5 Molekülen (ber. 20,72% H_2O). Das mir zur Verfügung stehende Material war also wohl schon etwas verwittert.

Bei einem zweiten Versuch wurden im Vakuumexsiccator über konzentrierter Schwefelsäure 8,5% Wasser abgegeben (d. i. nahezu 5 Mole), bei 100° 15,5% (nicht ganz 9 Mole), beim Glühen der Rest bis zu 11,5 Molen.

B. Kupferbestimmung. Zunächst führte ich eine Kupferbestimmung so aus, daß das Mineral in Salzsäure gelöst und mehrmals damit eingedampft wurde, um die geringen Kieselsäuremengen, die beigemengt waren, unlöslich zu machen. Nun wurde mit Salzsäure befeuchtet, filtriert, ausgewaschen und in das Filtrat Schwefelwasserstoff eingeleitet. Da so auch Uran und Phosphorsäure mit ausfielen, löste ich den Niederschlag wieder in Säure auf und wiederholte die Fällung. Ein Versuch ergab dann, daß mit Schwefelkaliumlösung kein Arsen aus dem Schwefelwasserstoffniederschlag ausgezogen werden konnte. Nach genügendem Auswaschen wurde der Kupfersulfidniederschlag vom getrockneten Filter entfernt, dieses verascht und das Ganze im Rose-Tiegel in Sulfür übergeführt.

0,5278 g Kupferuranit lieferten 0,0417 g Cu_2S, entspr. 7,9% CuO.

In Gemeinschaft mit Herrn Hans M. Forstner fand ich nun, daß man erheblich rascher und eleganter das Kupfer elektrolytisch aus einer Lösung von Kupferuranit in Schwefelsäure entfernen kann. Als bei den ersten Versuchen eine Lösung mit der üblichen Schwefelsäurekonzentration (2—3%) verwendet wurde, fiel bei der Elektrolyse anfangs reines Kupfer, bald aber auf dem Kupfer ein bläulich schillernder Niederschlag aus, der Phosphorsäure und Uran enthielt. Das war nicht zu verwundern, denn nach E. F. Smith scheidet sich Uran bei der Elektrolyse an der Kathode ab. Als aber die Säurekonzentration so gesteigert wurde, daß 8—10% H_2SO_4 (meist wurden 9% Schwefelsäure zugesetzt) in der Lösung sich befanden, schied sich das Kupfer nur mit sehr geringen Mengen Uran vermischt aus. Als dieses gelöst und unter gleich hoher Säurekonzentration erneut der Elektrolyse unter-

worfen wurde, schied sich das Kupfer vollkommen rein ab. Es erwies sich dabei als zweckmäßig, anfangs bei ca. 60° mit rotierenden (Drahtnetz-)Elektroden zu arbeiten und die Elektrolysierflüssigkeit mit einem Akkumulator über Nacht kurz zu schließen. Folgende Belege mögen angeführt werden.

1. 0,7842 g Kupferuranit wurden in Salzsäure gelöst und noch mehrmals mit konzentrierter Salzsäure eingedampft. Dann wurde eine Stunde lang auf 105° erhitzt, mit konzentrierter Salzsäure befeuchtet, mit Wasser aufgenommen, filtriert und gut ausgewaschen. Es waren 0,0037 g unlöslicher Rückstand entstanden, also 0,47%.

Zum Filtrat wurde so viel Schwefelsäure gegeben, daß die Lösung beim (späteren) Verdünnen auf 110 ccm 9% Schwefelsäure enthielt. Dann wurde eingedampft und im Luftbade so lange erhitzt, bis SO_3-Dämpfe entwichen. Nach dem Erkalten wurde vorsichtig mit Wasser verdünnt, filtriert und die Lösung in einem schmalen hohen Becherglas auf 110 ccm gebracht. Darauf wurden Elektroden mit rotierender Platindrahtnetzkathode eingebracht und diese nach Erhitzen auf ca. 70° mit einem Akkumulator über Nacht kurz geschlossen und die ersten zwei Stunden in Rotation versetzt. Am anderen Tage wurde die Elektrolyse unterbrochen, das schön hellrot abgeschiedene Kupfer in Salpetersäure (spez. Gew. 1,2) gelöst und die Lösung mit so viel Schwefelsäure eingedampft, daß beim Verdünnen mit Wasser auf 110 ccm wieder eine 9prozent. Lösung entstand. Nun dampfte ich zur Trockne, erhitzte im Luftbad, bis die Schwefelsäure zu rauchen begann, verdünnte nach dem Erkalten auf 110 ccm und unterwarf unter gleichen Bedingungen, wie oben angegeben, der Elektrolyse. Das nun ausgeschiedene Kupfer war nach dem Auswaschen völlig frei von Uran. Aus 0,7842 g Kupferuranit waren 0,0487 g Cu met. entstanden, die 6,21% Cu bzw. 7,77% CuO entsprachen, oder nach Abzug der Kieselsäure 6,24% Cu und 7,81% CuO (ber. 7,95% CuO für Kupferuranit mit $11^1/_2$ Molen Wasser).

2. In einem anderen Falle lieferten 0,6961 g Kupferuranit 0,0041 g Kieselsäure (0,59%) und 0,043 g met. Cu, entsprechend 6,18% Cu bzw. 7,73% CuO ohne Abzug der Kieselsäure und 6,22% Cu und 7,78% CuO nach Abzug der Kieselsäure.

Beide Elektroden waren dabei nach beendeter Elektrolyse stark radioaktiv und entluden ein Elter-Geitelsches Elektroskop (Kapazität 8,5 cm) sehr rasch. Die Kathode zerstreute nach dem Ablösen des Kupfers mit Salpetersäure noch 503 Volt in einer Stunde nach Abzug der Luftzerstreuung. Als sie daraufhin geglüht wurde, verlor sie ihre Aktivität fast ganz. Die Anode, die nur 0,0004 g an Gewicht zugenommen hatte, entlud das Elektroskop in einer Minute ganz. Als sie mit Salpetersäure (spez. Gew. 1,2) behandelt war, zeigte sie

wieder ihr altes Gewicht, zerstreute aber immer noch 760 Volt in einer Stunde. Nach dem Glühen war auch hier die Aktivität so weit verschwunden, daß nur noch 27 Volt netto in einer Stunde zerstreut wurden. Hierüber wird später berichtet werden.

3. Bei diesem Versuch wurde zur Abscheidung der Kieselsäure wie bisher verfahren, aber die Lösung dann in Ammoniak eingetragen, um das Kupfer vom Uran zu trennen. Damit diese Trennung vollständig wurde, mußte der ausgewaschene Niederschlag von neuem in Säure gelöst und die Lösung wieder in Ammoniak eingetragen werden. Als die gleiche Operation nochmals wiederholt wurde, war die ammoniakalische Lösung praktisch frei von Kupfer. Die ammoniakalischen Lösungen, die etwas Uran enthielten, wurden nun eingedampft, bis kein Ammoniak mehr zu riechen war, dann mit so viel Schwefelsäure versetzt, daß die Lösung nach dem Verdünnen auf 110 ccm 9 prozentig war, und nun in der oben beschriebenen Weise der Elektrolyse unterworfen.

0,7419 g Kupferuranit lieferten 0,0034 g in Salzsäure Unlösliches (0,46%) und 0,0453 g Cu met. Das entsprach ohne Abzug der Kieselsäure 6,11% Cu und 7,64% CuO, nach Abzug der Kieselsäure 6,13% Cu und 7,68% CuO.

Im Gegensatz zum Versuch 2 war jetzt die Kathode nur schwach aktiv und zerstreute nicht mehr als 12 Volt in einer Stunde nach Abzug der Luftzerstreuung. Auf diese radioaktiven Verhältnisse wird in einer späteren Abhandlung eingegangen werden.

Selbstverständlich ist es bei der normalen Analyse des Kupferuranits das praktischste, die schwefelsaure Lösung direkt der Elektrolyse zu unterwerfen.

C. Bestimmung der Phosphorsäure: Zur quantitativen Abscheidung der Phosphorsäure eignete sich die Fällung mit Molybdänlösung vortrefflich, da bei ihr die Anwesenheit von Metallen nicht störend wirkt. Ich wählte die Ausführung von Woy[1]) und habe recht gute Resultate mit ihr erzielt, als ich den Niederschlag statt 1/4 Stunde doppelt so lang stehen ließ und — wie Woy das vorschreibt — die Fällung wiederholte. Das Mineral wurde in Salpetersäure gelöst, die Lösung mehr-

[1]) Chem. Zeitg. 1897, S. 442 u. 469. Vgl. a. Treadwell, Quantitative Analyse 1910, S. 361.

mals mit konzentrierter Salpetersäure eingedampft, um die Kieselsäure unlöslich zu machen, dann mit Salpetersäure und Wasser aufgenommen, filtriert, ausgewaschen und eine Lösung hergestellt, die den Bedingungen entspricht, welche Woy für seine Fällung vorschreibt. Die zuerst ausgefallene Phosphormolybdänsäure wurde nach dem Dekantieren gelöst und nach der Vorschrift nochmals gefällt. Daraufhin wurde der filtrierte und gut ausgewaschene Niederschlag in Ammoniak gelöst, nach Schmitz[1]) mit Magnesiamixtur gefällt und als Pyrophosphat gewogen.

0,6365 g Kupferuranit lieferten in einem Falle 0,1467 g $Mg_2P_2O_7$ (14,7% P_2O_5), in einem zweiten erhielt ich aus 0,6169 g Mineral 0,1582 g $Mg_2P_2O_7$ (14,5% P_2O_5).

D. Bestimmung des Urans: Die Uranbestimmung hatte bei diesem phosphorsäurehaltigen Mineral besondere Schwierigkeiten, weil mit Ammoniak sowohl, als auch elektrolytisch ein Phosphorsäure enthaltender Uranniederschlag entsteht. F. Soddy beschreibt zwar in seiner Chemie der Radioelemente (Bd. I, 1912) ein Verfahren nach Brearleys Analytical Chemistry of Uranium, bei dem Uran nach Zusatz von Phosphorsalzlösung und Natriumthiosulfat als Uranphosphat, mit Schwefel gut filtrierbar, gefällt und durch nachheriges Glühen in sog. „grünes Phosphat" übergeführt wird. Doch ist dies Verfahren mehr empirisch, weil die Zusammensetzung des Phosphats unvollkommen bekannt ist. Die Entfernung der Phosphorsäure durch Schmelzen mit Soda und Cyankalium ist nach den Erfahrungen in meinem Laboratorium umständlich und verlustreich, so daß die Resultate keine befriedigenden waren. H. Günther hat a. a. O. eine Trennung nach der Methode von Fresenius und Hintz ausgeführt, die Kupfer und Uran mit Ferrocyankalium als Ferrocyanat fällen, wobei die Phosphorsäure in Lösung bleibt. Als diese Methode von mir wiederholt wurde, erhielt ich zwar ähnliche Resultate wie Günther, aber eine solche Bestimmung nahm dadurch immer mehrere Tage in Anspruch, daß die Ferrocyanate sich nur äußerst langsam filtrieren ließen, zumal ein gehärtetes Filter angewendet werden mußte, um trübes Durchlaufen zu vermeiden.

[1]) Treadwell, a. a. O. S. 358.

Zudem kam zuweilen noch Eisen zum Uran, das in kleiner Menge nur schwer davon zu trennen ist. Um eine Kontrolle zu haben, versuchte ich es deshalb, aus der nicht mehr kupferhaltigen, mit Molybdänsäure von Phosphorsäure befreiten Lösung des Kupferuranits das Uran mit kohlensäurefreiem Ammoniak zu fällen. Anfangs wurde die überschüssige Molybdänsäure möglichst entfernt, bald aber zeigte es sich, daß das nicht nötig ist, wenn man den zuerst ausfallenden Niederschlag von Ammoniumuranat nochmals löst und die Fällung mit Ammoniak wiederholt. Dadurch und durch die Möglichkeit, das Kupfer elektrolytisch abzuscheiden, kann man die drei Bestandteile des Kupferuranits relativ rasch und in einer einzigen Portion Mineral ermitteln. Ich führe als Beleg folgendes Beispiel an:

0,6961 g Kupferuranit wurden in Salzsäure gelöst und die Lösung mehrmals mit konzentrierter Salzsäure zur völligen Trockne gedampft, um die Kieselsäure unlöslich zu machen. Dann wurde mit Salzsäure angefeuchtet, mit Wasser aufgenommen und nach kurzem Digerieren filtriert und ausgewaschen. Das Filtrat wurde mit so viel Schwefelsäure versetzt, daß die Lösung, auf 110 ccm verdünnt, 9—10 prozentig an Schwefelsäure war. Zunächst wurde aber eingedampft und dann im Luftbad so lange vorsichtig erhitzt, bis SO_3-Dämpfe entwichen. Dann wurde erkalten gelassen, eventuell filtriert und ausgewaschen, auf 110 ccm verdünnt und Elektroden eingehängt, deren Kathode man rotieren lassen konnte. Nun wurden die Elektroden mit einem Akkumulator kurz geschlossen, während die Flüssigkeit auf etwa 70° erwärmt und gerührt wurde. Nach ca. zwei Stunden konnte das Erhitzen und Rühren unterbrochen werden, während der Akkumulator noch über Nacht in Wirkung blieb. Dann wurden die Elektroden herausgenommen, gut abgespült und das Kupfer auf der Kathode mit Salpetersäure abgelöst. Diese Lösung wurde mit so viel Schwefelsäure eingedampft, daß beim späteren Verdünnen auf 110 ccm die Lösung wieder ca. 9 prozentig war. Nachdem zunächst wieder eingedampft und bis zur SO_3-Entwicklung im Luftbad erhitzt war, wurde nach dem Erkalten vorsichtig auf obiges Volumen verdünnt und, wie angegeben, der Elektrolyse unterworfen. Das Kupfer hatte sich in einer Menge von 0,043 g abgeschieden und war völlig rein.

Die zwei Elektrolysierflüssigkeiten wurden nun eingedampft, die Schwefelsäure abgeraucht und der Rückstand mit so viel Salpetersäure usw. versetzt und verdünnt, daß eine Phosphorsäurefällung vorgenommen werden konnte. Der erste Phosphormolybdänsäureniederschlag wurde nun wieder gelöst, erneut gefällt und dann über Magnesiumammoniumphosphat in pyrophosphorsaures Magnesium übergeführt, von dem 0,1582 g entstanden.

Die Filtrate vom Phosphormolybdänsäureniederschlag wurden vereinigt, in einer Porzellanschale zum Sieden erhitzt und nun mit kohlensäurefreiem Ammoniak das Uran ausgefällt. Der Niederschlag wurde dekantiert, wenig mit chlorammoniumhaltigem Wasser ausgewaschen, wieder in Salzsäure gelöst und die Uranfällung wiederholt. Nun wurde nach dem Dekantieren gut mit chlorammoniumhaltigem Wasser ausgewaschen, getrocknet und das Filter mit dem Ammoniumuranat vorsichtig verascht. Durch starkes Glühen mit einem Méker-Brenner und Einleiten von Sauerstoff wurde es in U_3O_8 übergeführt, was bei Gewichtskonstanz beendet war. Es hatten sich 0,3896 g U_3O_8 gebildet.

0,6961 g Kupferuranit hatten 0,0041 g Kieselsäure, 0,043 g met. Kupfer, 0,1582 g $Mg_2P_2O_7$ und 0,3896 g U_3O_8 geliefert. (Spuren von Eisen und Aluminium waren nicht bestimmbar.) Daraus berechnet sich:

A. Ohne Abzug der Kieselsäure:

Cu	6,18 %		CuO	7,73 %
UO_2	53,84 „		UO_3	57,03 „
PO_4	19,40 „	bzw.	P_2O_5	14,50 „
SiO_2	0,59 „		SiO_2	0,59 „
H_2O	20,30 „		H_2O	20,30 „
	100,31 %			100,16 %

B. Mit Abzug der Kieselsäure:

Cu	6,22 %		CuO	7,78 %
UO_2	54,17 „		UO_3	57,37 „
PO_4	19,52 „	bzw.	P_2O_5	14,58 „
H_2O	20,30 „		H_2O	20,30 „
	100,21 %			100,03 %

Für die Formel $Cu(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 11{,}5\,H_2O$ berechnet sich:

Cu	6,35 %		CuO	7,95 %
UO_2	53,97 „	bzw.	UO_3	57,18 „
PO_4	18,98 „		P_2O_5	14,19 „
H_2O	20,70 „		H_2O	20,72 „

Bei dieser Untersuchung unterstützten mich in vortrefflicher Weise Frl. Claire Schlenk und Herr Hans M. Forstner. Beiden sei auch an dieser Stelle bestens gedankt.

Diese Untersuchung wurde mit Mitteln ausgeführt, welche die Kgl. bayrische Akademie der Wissenschaften in München gewährte.

Erlangen, Chemisches Universitätslaboratorium.

Über die p-Sulfosäure des Trimethylbenzylsilicans und einige ihrer Derivate;[1])

von

Artur Bygdén.

Die ersten Versuche, Substituenten in die Benzolkerne aromatischer Siliciumkohlenwasserstoffe einzuführen, sind von Ladenburg[2]) im Anschluß an seine Beschreibung des ersten Vertreters dieser Körperklasse erwähnt. Er teilt u. a. mit, daß konzentrierte Schwefelsäure auf Triäthylphenylsilican, $(C_2H_5)_3Si.C_6H_5$, in der Wärme derart einwirkt, daß die Phenylgruppe als Benzolsulfosäure von dem Triäthylsilicylradikal abgespalten wird. Das Verhalten des zuerst von Polis[3]) dargestellten Tetraphenylsilicans, $(C_6H_5)_4Si$, gegen rauchende Schwefelsäure, Chlorsulfosäure und Schwefeltrioxyd wurde später von Kipping und Lloyd[4]) untersucht. Auch hier fand indessen eine Abtrennung der Phenylgruppen vom Silicium in beträchtlichem Maße unter Bildung von Benzolsulfosäure statt.

Bei seinen im Jahre 1898 begonnenen Arbeiten auf dem Gebiete der Organosiliciumchemie hatte sich Kipping die Aufgabe gestellt, optisch aktive Verbindungen mit asymmetrischen Si-Atomen zu erhalten. Nach mehreren vergeblichen Versuchen schlug er den Weg ein, der schließlich zum Ziele führte: Sulfonierung aromatischer Siliciumkohlenwasserstoffe und Spaltung der entstandenen Sulfosäuren durch aktive Basen. Als Versuchsobjekt wurde zuerst das Äthylpropylphenyl-

---

[1]) Vorliegende Abhandlung ist eine in manchen Teilen umgearbeitete und erweiterte Darstellung eines Abschnitts meiner Inauguraldissertation: „Silicium als Vertreter des Kohlenstoffs organischer Verbindungen", Upsala 1916.

[2]) Ann. Chem. 173, 160 (1874).

[3]) Ber. 19, 1012 (1886).

[4]) Journ. Chem. Soc. 79, 452 (1901).

benzylsilican[1]) gewählt. Diese Verbindung wird schon bei gewöhnlicher Temperatur von konzentrierter Schwefelsäure angegriffen. Das erste Stadium der Umsetzung besteht in einer hydrolytischen Abspaltung der Phenylgruppe in Form von Benzol:

$$(C_2H_5)(C_3H_7)(C_6H_5.CH_2)Si(C_6H_5) + H_2O = (C_2H_5)(C_3H_7)(C_6H_5.CH_2)Si.OH + C_6H_6.$$

Das gebildete Trialkylsilicanol, von dem man somit besser direkt ausgehen kann, wird dann von der Schwefelsäure in das entsprechende Trialkylsilicyloxyd übergeführt, dessen Benzolkerne endlich bei 100° sulfoniert werden. Hierbei entsteht eine Disulfosäure, die von Kipping als Ammoniumsalz isoliert wurde:

$$HO.SO_2.C_6H_4.CH_2.\overset{C_2H_5}{\underset{C_3H_7}{Si}}-O-\overset{C_2H_5}{\underset{C_3H_7}{Si}}.CH_2.C_6H_4.SO_2.OH.$$

Die Säure enthält zwei asymmetrische Si-Atome. Nach mehreren negativen Versuchen mit Menthylamin, Bornylamin, Cinchonidin, Strychnin und anderen sonst wirksamen aktiven Basen gelang die Zerlegung der Säure in ihre optischen Antipoden durch fraktionierte Krystallisation des Methylhydrindaminsalzes. Eine später dargestellte Disulfosäure[2]), verschieden von der vorigen durch eine Isobutylgruppe an Stelle des Propyls, konnte auch mit Hilfe von Methylhydrindamin gespalten werden. Die eben erwähnten Fälle wurden etwas komplizierter durch das Vorhandensein von zwei Asymmetriezentren. In der Absicht, optische Isomere mit einem asymmetrischen Si-Atom zu gewinnen, nahm Kipping einige Siliciumkohlenwasserstoffe in Arbeit, in denen nur Benzylgruppen einer Sulfonierung zugänglich waren. Sowohl $(CH_3)(C_2H_5)(C_3H_7)Si.CH_2.C_6H_5$ [3]) als auch $(C_2H_5)(C_3H_7)(i\text{-}C_4H_9)Si.CH_2.C_6H_5$ [4]) ergaben bei Einwirkung von Chlorsulfosäure Monosulfosäuren, deren Salze mit mehreren aktiven Basen gut krystallisierten, aber bei der Fraktionierung keine Zeichen von Heterogenität aufwiesen.

---

[1]) Journ. Chem. Soc. 91, 223 (1907); 93, 198, 457 (1908).
[2]) Journ. Chem. Soc. 93, 2004, 2090 (1908).
[3]) Journ. Chem. Soc. 91, 717 (1907).
[4]) Journ. Chem. Soc. 95, 69 (1909).

Besser war das Resultat bezüglich einer anderen Monosulfosäure von der Zusammensetzung: $(C_2H_5)(C_3H_7)(C_6H_5.CH_2)Si.CH_2.C_6H_4.SO_2.OH$.[1]) In diesem Falle ließ sich das Brucinsalz in Fraktionen mit verschiedenen physikalischen Eigenschaften zerlegen. Im Zusammenhang mit den zuletzt erwähnten Untersuchungen wurden auch zwei Sulfosäuren ohne asymmetrische Si-Atome, $(C_2H_5)(C_3H_7)_2Si.CH_2.C_6H_4.SO_2.OH$ [2]) und $(C_2H_5)(C_3H_7)Si(CH_2.C_6H_4.SO_2.OH)_2$ [3]), dargestellt.

In allen bisher bekannten, von Kipping und seinen Mitarbeitern beschriebenen siliciumhaltigen Sulfosäuren steht also das Sulfosäureradikal in einem Benzolkern, der durch eine Methylengruppe von dem Siliciumatom getrennt ist. Zu keiner finden sich Analoga unter den rein organischen Verbindungen. Sie sind übrigens nur durch eine, freilich große Anzahl von Salzen hauptsächlich organischer Basen charakterisiert, und keine von ihnen wurde in freier Form isoliert. Die Ammonium-, Natrium-, Barium-, Calcium- und Bleisalze von $(CH_3)(C_2H_5)(C_3H_7)Si.CH_2.C_6H_4.SO_2.OH$ stellen amorphe Massen von butter- oder ölartiger Konsistenz dar. Die Ammonium- und Natriumsalze von $(C_2H_5)(C_3H_7)(i\text{-}C_4H_9)Si.CH_2.C_6H_4.SO_2.OH$ und $(C_2H_5)(C_3H_7)(C_6H_5.CH_2)Si.CH_2.C_6H_4.SO_2.OH$ sind als seifenartige, allmählich krystallinisch werdende Produkte, die Bariumsalze als flockige Niederschläge beschrieben. In zur Analyse geeignetem Zustande wurden nur die krystallisierenden Ammonium-, Natrium- und Bariumsalze der Disulfosäure $(C_2H_5)(C_3H_7)Si(CH_2.C_6H_4.SO_2.OH)_2$ erhalten. In denjenigen Fällen, in denen die Konstitution [4]) der Sulfosäuren bestimmt worden ist, hat es sich gezeigt, daß die Sulfogruppen die Parastellen der Benzolkerne besetzt halten.

Unter den von mir vor einigen Jahren dargestellten aromatischen Siliciumkohlenwasserstoffen [5]) luden besonders $(CH_3)_3Si.C_6H_5$ und $(CH_3)_3Si.CH_2.C_6H_5$ durch ihre einfache Zusammensetzung zu Sulfonierungsversuchen ein. Wie nach den früheren Erfahrungen zu erwarten war, wirkt indessen kon-

---

[1]) Journ. Chem. Soc. 97, 142, 755 (1910).
[2]) Journ. Chem. Soc. 93, 204 (1908).
[3]) Journ. Chem. Soc. 97, 147 (1910).
[4]) Journ. Chem. Soc. 97, 772 (1910).
[5]) Ber. 45, 710 (1912).

zentrierte Schwefelsäure auch auf Trimethylphenylsilican unter Loslösung des Phenyls vom Silicium ein, und mit Chlorsulfosäure war das Resultat das gleiche. Durch dieses Reagens läßt sich dagegen das Trimethylbenzylsilican in chloroformischer Lösung ohne Schwierigkeit in eine Monosulfosäure, $(CH_3)_3Si.CH_2.C_6H_4.SO_2.OH$, überführen. Letztere war nicht nur an sich leicht isolierbar in recht guter Ausbeute, sondern lieferte auch wohl krystallisierende Metallsalze und nach den üblichen Methoden der organischen Chemie mehrere charakteristische Derivate, wie Chlorid, Bromid, Amid, Anilid usw. Die Sulfogruppe nimmt die Parastellung im Verhältnis zur Seitenkette ein.

Experimentelles.

Sulfonierung des Trimethyl-benzyl-silicans.

Von konzentrierter oder schwach rauchender Schwefelsäure wird Trimethylbenzylsilican schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich leicht angegriffen. Die Einwirkung nimmt zum Teil die Form einer Oxydation an, was sich durch die Entwicklung von Schwefeldioxyd zu erkennen gibt. Das lösliche Bariumsalz des Oxydationsproduktes besitzt kein gutes Krystallisationsvermögen und macht keinen einheitlichen Eindruck. Der Siliciumgehalt einer analysierten Fraktion betrug nur 2,4%, bezogen auf wasserfreies Salz, während ein Ba-Monosulfonat des Siliciumkohlenwasserstoffs 9,1% Si erfordert. Es ist daher anzunehmen, daß die Trimethylsilicylgruppe in beträchtlichem Maße von dem aromatischen Rest abgespalten und letzterer in Benzolsulfosäure übergeführt worden ist.

Bedeutend glatter verläuft die Reaktion, wenn man Chlorsulfosäure als Sulfonierungsmittel verwendet. Hierbei wurde in folgender Weise verfahren: In einem 6,5 g Trimethylbenzylsilican (1 Mol.) vom Siedep. 191—191,5° und 50 ccm wasserfreies Chloroform enthaltenden Kolben wurde ein Gemisch von 4,6 g Chlorsulfosäure (1 Mol.) und 15 ccm Chloroform eintropfen gelassen. Der Kolben war mit einem angeschliffenen und durch ein Chlorcalciumrohr verschlossenen Rückflußkühler verbunden und in kaltes Wasser eingesenkt. Die Flüssigkeit nahm eine gelbe, allmählich sich vertiefende Farbe an, und

die bald eintretende Chlorwasserstoffentwicklung hörte nach mehrstündigem Kochen auf. Nachdem dieses noch einige Stunden angedauert hatte, wurde das Chloroform größtenteils abdestilliert und die zurückbleibende braune Lösung in ein Becherglas übergeführt. Die vereinigten Rückstände aus drei derartigen Ansätzen mit im ganzen 19,2 g Siliciumkohlenwasserstoff ergaben nach dem Eindampfen eine reichliche Ausscheidung eines in platten Nadeln oder langgestreckten Blättern krystallisierenden Körpers. Nach Absaugen der Mutterlauge, Waschen mit kaltem Chloroform und Umkrystallisieren aus demselben Lösungsmittel zeigte die nähere Untersuchung dieser Substanz, daß es sich um eine einheitliche Verbindung, und zwar eine Monosulfosäure des Trimethylbenzylsilicans handelte. Die fraktionierte Krystallisation lieferte folgendes Ergebnis:

Fraktion	Gewicht wasserhaltiger Säure	Schmelzpunkt	Gewicht des erhaltenen reinen Ba-Sulfonats[1])
1	5,30 g	116—116,5°	6,16 g
2	1,07	114—115,5	1,32
3	3,76	112—115	4,20
4	3,82	108—111	4,08
5	2,01	70— 88	0,81
6	Krystallbrei	Halbfest	0,38
7	Dunkelbraune Mutterlauge	Dickflüssig	—

Die Fraktionen 1—4 lösten sich klar in Wasser auf, die übrigen gaben milchige Emulsionen, aus denen insgesamt 1,9 g eines dunkelbraunen, teerartigen Öles sich abschieden. Die ersten Mutterlaugen enthielten auch unveränderten Siliciumkohlenwasserstoff, der beim Eindampfen und Aufbewahren derselben im Exsiccator sich verflüchtigte. Zur Gewinnung ganz reinen Materials wurden die verschiedenen Fraktionen durch Kochen der wäßrigen Lösungen mit überschüssigem Bariumcarbonat in die Bariumsalze übergeführt. Aus der erhaltenen Gesamtmenge von reinem Bariummonosulfat, 16,95 g (wasserfrei), berechnet sich die Ausbeute an Sulfosäure zu mindestens

[1]) Berechnet als wasserfrei.

46,5% der Theorie. Die Fraktionen 5 und 6 lieferten außer den oben angegebenen Mengen reinen Sulfonats 1,09 g bzw. 0,63 g (nach Trocknen bei 115°) amorphe, in Wasser lösliche Bariumsalze. Aus der Fraktion 7 konnte kein einheitliches Salz gewonnen werden. Die daraus erhaltenen wasserlöslichen Salze wogen 2,87 g (in lufttrockenem Zustande). Eine analysierte Probe, die 4,5% H_2O, 22,9% Ba und 4,7% Si enthielt, wurde in das Kaliumsalz umgewandelt und dies mit Phosphorpentachlorid in Reaktion gebracht. Das dabei gebildete ölige Sulfochlorid ergab bei der Behandlung mit konzentriertem Ammoniak ein dickflüssiges Öl, mit Anilin ein nach längerem Stehen zum Teil erstarrendes Produkt und stellte offenbar keine einheitliche Verbindung dar.

Trimethyl-benzyl-silican-p-sulfosäure [1]),
$(CH_3)_3Si.CH_2.C_6H_4.SO_2.OH + 2H_2O$.

Die siedend heiße, wäßrige Bariumsulfonatlösung wird mit der berechneten Menge Schwefelsäure zerlegt. Die so erhaltene Sulfosäure krystallisiert aus dem bis zur Sirupkonsistenz eingedampften Filtrat vom Bariumsulfat in durchsichtigen, farblosen, bis mehrere Zentimeter langen, rechteckigen Tafeln mit 2 Mol. Krystallwasser. An trockener Luft halten sie sich ziemlich lange unverändert, schließlich aber machen sich Anzeichen von Verwitterung bemerkbar. In einer mit Feuchtigkeit gesättigten Atmosphäre ist die Säure zerfließlich. Beim Erhitzen im Kapillarrohr schmilzt sie zum größten Teil in ihrem Krystallwasser bei ca. 99—100°, vollständig erst bei ca. 114°. Über konzentrierter Schwefelsäure wird 1 Mol. Wasser abgegeben, und das Monohydrat zeigt dann den Schmp. 116,0—116,5° (korr.) nach bei ca. 112° beginnender Sinterung. Im Platintiegel erwärmt, verflüssigt sich die Substanz schon bei ca. 103° und entwickelt unter stetiger Gewichtsabnahme und Braunfärbung einen aromatischen Geruch. Die Säure hat einen bitteren, adstringierenden Geschmack, ist bei gewöhnlicher Temperatur sehr leicht löslich in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol, Eisessig, Aceton und Äther, schwerer in Chloroform

[1]) Der Kürze halber wird die Säure im folgenden als Si-Sulfosäure bezeichnet.

und Benzol, beinahe unlöslich in Petroläther. Aus Benzol krystallisiert sie in zugespitzten Blättern, aus Äther in rechtwinkligen Tafeln.

I. 0,2230 g (lufttrocken) verloren über Schwefelsäure 0,0144 g und verbrauchten 15,82 ccm 0,05-normale Kalilauge. Das gebildete K-Salz gab 0,0465 g SiO_2.[1])

II. 0,2260 g (lufttrocken) verloren über Schwefelsäure 0,0146 g und erlangten beim Stehen erst in mit Wasserdampf gesättigter, dann in Luft von gewöhnlicher Feuchtigkeit ihr anfängliches Gewicht wieder. Zur Neutralisation wurden 16,14 ccm 0,05-normale Kalilauge verbraucht.

	Berechnet für $C_{10}H_{16}O_3SSi + 2H_2O$:	Gefunden: I.	II.	
H_2O (1 Mol.)	6,4	6,5	6,5	% (über H_2SO_4)
$H^{\cdot}$ (-Ion)	0,3594	0,358	0,360	„
Si	10,1	9,8	—	„ .

Konstitutionsbestimmung.

Wie bei allen aromatischen Sulfosäuren wird die $-SO_2.OH$-Gruppe der Si-Sulfosäure in der Kalischmelze durch einen $-OK$-Rest ersetzt, der beim Ansäuern in Hydroxyl übergeht. Während die Seitenketten der Alkylbenzolsulfosäuren bei vorsichtiger Behandlung meistens unangegriffen bleiben, und die Produkte der Umsetzung somit Phenole darstellen, verliert dagegen das Trimethylsilicylradikal sehr leicht seinen Zusammenhang mit der Benzylgruppe.

Beim Eintragen von gepulvertem Kalium-Si-Sulfonat, 0,4 g, in eine mit ein wenig Wasser versetzte Schmelze von Kaliumhydroxyd, 2 g, löst sich das Salz unter Abgabe eines, wahrscheinlich von Trimethylsilicanol herrührenden, campherartigen Geruchs auf. Die Hitze wird gesteigert, bis die Schmelze leichtflüssig geworden ist, und letztere nach der Abkühlung in Wasser gelöst. Auf Zusatz von überschüssiger Salzsäure bleibt das System homogen. Neben dem infolge Zersetzung des gebildeten Kaliumsulfits entwickelten Schwefeldioxydgeruche macht sich ein phenolähnlicher Geruch deutlich bemerkbar. Daß nur Spuren einer derartigen Verbindung anwesend sein können, geht daraus hervor, daß keine faßbare Menge mit Wasserdampf

[1]) Die Si-Bestimmungen wurden nach einer in meiner oben zitierten Dissertation S. 74 beschriebenen Methode ausgeführt.

flüchtiger, organischer Substanz bei der Destillation übergeht. Der salzige Rückstand der bis zur Trockne eingedampften Lösung enthält eine in Äther lösliche Säure, die aus Wasser in kurzen Prismen anschießt und nach vorangegangenem Trocknen bei 105° den Schmp. 208—210° zeigt. Ihre Identität mit der bei 210° schmelzenden p-Oxybenzoesäure wurde durch eine Mischprobe festgestellt. Nach der Abspaltung des Trimethylsilicylradicals der Si-Sulfososäure von dem Benzylrest wird also die Methylengruppe des letzteren durch Oxydation in Carboxyl übergeführt. Hieraus folgt weiter, daß das in Parastellung zur Seitenkette stehende Wasserstoffatom des Trimethylbenzylsilicans mit dem Halogenatom der Chlorsulfosäure ausgetreten ist, und daß die gebildete Si-Sulfosäure folglich Parastruktur besitzt.

Obwohl die eben beschriebene experimentelle Tatsache für die Konstitutionsfrage als ausschlaggebend angesehen werden muß, ist ein vielleicht noch entscheidenderer Beweis erbracht worden. Kipping[1]) hat beobachtet, daß schon Kochen mit starker Alkalilauge ausreicht, um die Bindung zwischen Silicium und einer sulfonierten Benzylgruppe zu sprengen, eine Reaktion, die von ihm zur Konstitutionsermittlung einiger Silicansulfosäuren benutzt wurde. Auch die Trimethylbenzylsilicansulfosäure wird ohne Schwierigkeit bereits von 30 prozentiger Kalilauge in der Siedehitze zerlegt. Halbstündiges Kochen einer Lösung von 0,08 g Kaliumsalz in 2,5 ccm Kalilauge unter Rückfluß ist mehr als hinreichend, um eine vollständige Spaltung zu erzielen. Der beim beginnenden Sieden hervortretende, ziemlich starke Camphergeruch deutet auf die Bildung von Trimethylsilicanol hin. Aus der Lösung scheidet sich beim Erkalten ein in Nadeln krystallisierendes Kaliumsalz aus. Nach dem Absaugen und Trocknen bei 105° wird es mit Phosphorpentachlorid behandelt. Das aus ätherischer Lösung in tafelförmigen Krystallen erhaltene Chlorierungsprodukt schmilzt bei 68,5—69,5°. Es besteht somit zweifellos aus p-Toluolsulfosäurechlorid (Schmp. 69°) und kann jedenfalls nicht o- oder m-Chlorid sein. Diese sind nämlich ölige Flüssigkeiten. Da außerdem das Kaliumsalz mit Phosphorpentabromid ein aus

[1]) Journ. Chem. Soc. 97, 772 (1910).

Eisessig in Säulchen krystallisierendes Bromid vom Schmp. 95 bis 96° ergibt und der Schmelzpunkt des p-Toluolsulfosäurebromids bei 96° liegt, ist die Natur der Trimethylbenzylsilicansulfosäure als Paraverbindung völlig sichergestellt. Die Einwirkung der Kalilauge auf die Sulfosäure besteht also in einer Hydrolyse, entsprechend der Gleichung:

$$(CH_3)_3Si.CH_2.C_6H_4.SO_2.OK + H_2O = (CH_3)_3Si.OH + CH_3.C_6H_4.SO_2.OK.$$

Salze der Trimethyl-benzyl-silican-p-sulfosäure.

Kaliumsalz, KA[1] + H_2O. Aus der Säure und Kalilauge. Fettglänzende Blätter von rhombischer oder rektangulärer Hauptbegrenzung. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

0,1760 g (lufttrocken) änderten ihr Gewicht über Schwefelsäure nicht, verloren aber bei 110° 0,0108 g und gaben 0,0335 g SiO_2 und 0,0507 g K_2SO_4.

Berechnet für $C_{10}H_{15}O_3SSiK + H_2O$:		Gefunden:
H_2O	6,0	6,1 %
Si	9,4	8,9 „
K	13,0	12,9 „ .

Rubidiumsalz, RbA + H_2O. Aus der Säure und Rubidiumcarbonat. Dünne, klare Blätter von rektangulärer Hauptbegrenzung. Leicht löslich in Wasser.

0,1626 g (lufttrocken) verloren über Schwefelsäure 0,0084 g (keine weitere Gewichtsabnahme bei 105°) und gaben 0,1378 g Rb_2PtCl_6.

Berechnet für $C_{10}H_{15}O_3SSiRb + H_2O$:		Gefunden:
H_2O	5,2	5,2 %
Rb	24,6	25,0 „ .

Caesiumsalz, CsA + $^1/_2$ H_2O. Aus der Säure und Caesiumcarbonat. Sehr leicht löslich in Wasser, woraus es sich als eine strahlige Krystallmasse ausscheidet. Aus Alkohol, worin es ziemlich schwer löslich ist, krystallisiert es in sechsseitigen Blättern.

0,2585 g (lufttrocken) verloren über Schwefelsäure 0,0066 g (keine weitere Gewichtsabnahme bei 107°) und gaben 0,0386 g SiO_2 und 0,1206 g Cs_2SO_4.

---

[1]) A = $-O.SO_2.C_6H_4.CH_2.Si(CH_3)_3$.

Berechnet für $C_{10}H_{15}O_3SSiCs + \frac{1}{2}H_2O$:		Gefunden:
$\frac{1}{2}H_2O$	2,3	2,6 %
Si	7,3	7,0 „
Cs	34,5	34,3 „ .

Natriumsalz, $NaA + 2H_2O$. Aus der Säure und Natriumhydroxyd. Langgestreckte, an den Enden schief abgeschnittene oder zugespitzte Blätter. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

0,1547 g (lufttrocken) verloren über Schwefelsäure 0,0087 g, bei 154° noch 0,0096 g (wovon 0,0093 g bei 105°) und gaben 0,0307 g SiO_2.

Berechnet für $C_{10}H_{15}O_3SSiNa + 2H_2O$:		Gefunden:
H_2O	5,95	5,6 % (über H_2SO_4)
H_2O	5,95	6,2 „ (bei 154°)
$2H_2O$	11,9	11,8 „
Si	9,3	9,3 „ .

Lithiumsalz, $LiA + 2H_2O$. Aus der Säure und Lithiumcarbonat. Strahlige, zähe Krystallmasse. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

0,2626 g (lufttrocken) verloren bei 120° 0,0333 g (wovon 0,0285 g über Schwefelsäure) und gaben 0,0510 g Li_2SO_4.

Berechnet für $C_{10}H_{15}O_3SSiLi$:		Gefunden:
$2H_2O$	12,6	12,7 %
Li	2,4	2,5 „ .

Calciumsalz, $CaA_2 + 2H_2O$. Aus der Säure und Calciumcarbonat. Krystallisiert in Nadeln, Stengeln oder langgestreckten Tafeln mit rhombischem Umriß. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol.

0,1649 g (lufttrocken) verloren bei 155° 0,0107 g (wovon 0,0022 g über H_2SO_4 und noch 0,0068 g bei 105°) und gaben 0,0167 g CaO.

Berechnet für $C_{20}H_{30}O_6S_2Si_2Ca + 2H_2O$:		Gefunden:
$2H_2O$	6,4	6,5 %
Ca	7,1	7,2 „ .

Strontiumsalz, $SrA_2 + 2H_2O$. Aus der Säure und Strontiumcarbonat. Feine, verfilzte Nadeln. Ziemlich schwer in kaltem, leicht in warmem Wasser löslich.

0,1635 g (lufttrocken) verloren über Schwefelsäure 0,0097 g (bei 105° und 150° keine weitere Gewichtsabnahme) und gaben 0,0490 g $SrSO_4$.

Berechnet für $C_{20}H_{30}O_6S_2Si_2Sr + 2H_2O$:		Gefunden:
$2H_2O$	5,9	5,9 %
Sr	14,4	14,3 „ .

Bariumsalz, $BaA_2 + 2H_2O$. Aus der Säure und Bariumcarbonat. Nadeln. 100 g Wasser lösen bei 20° 0,73 g Salz, als wasserfrei gewogen. Die Löslichkeit in Wasser von 100° dürfte ungefähr dreimal so groß sein.

I. 0,1782 g (lufttrocken) verloren über Schwefelsäure 0,0091 g (keine weitere Gewichtsabnahme bei 154°) und gaben 0,0632 g $BaSO_4$.
II. 0,4620 g (lufttrocken) verloren bei 155° 0,0255 g.

Berechnet für $C_{20}H_{30}O_6S_2Si_2Ba + 2H_2O$:		Gefunden: I.	II.
$2H_2O$	5,5	5,1	5,5 %
Ba	20,8	20,9	— „ .

Magnesiumsalz, $MgA_2 + 7^1/_2 H_2O$. Aus der Säure und basischem Magnesiumcarbonat. Weiße, glänzende Blätter mit rhombischen Konturen. Ziemlich schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol.

I. 0,1740 g (lufttrocken) verloren über Schwefelsäure 0,0190 g, bei 150° noch 0,0177 g (wovon 0,0154 g bei 108°) und gaben 0,0298 g $Mg_2P_2O_7$.
II. 0,2125 g (lufttrocken) verloren über Schwefelsäure 0,0232 g und bei 150° noch 0,0213 g.

Berechnet für $C_{20}H_{30}O_6S_2Si_2Mg + 7^1/_2 H_2O$:		Gefunden: I.	II.	
$4H_2O$	11,1	10,9	10,9 %	(über H_2SO_4)
$3^1/_2 H_2O$	9,8	10,2	10,0 „	(bei 150°)
$7^1/_2 H_2O$	20,9	21,1	20,9 „	
Mg	3,8	3,7	— „ .	

Zinksalz, $ZnA_2 + 6H_2O$. Aus der Säure und Zinkoxyd. Mehr oder weniger langgestreckte, schief abgeschnittene, glänzende Blätter oder platte Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol. Schmilzt bei ca. 130° zu einer glasklaren Masse.

0,1556 g (lufttrocken) verloren bei 108° 0,0158 g (wovon 0,0008 g über H_2SO_4), bei 140° noch 0,0095 g und gaben 0,0192 g ZnO.

Berechnet für $C_{20}H_{30}O_6S_2Si_2Zn + 6H_2O$:		Gefunden:	
$4H_2O$	10,9	10,2 %	(bei 108°)
$2H_2O$	5,5	6,1 „	(bei 140°)
$6H_2O$	16,4	16,3 „	
Zn	9,9	9,9 „ .	

Cadmiumsalz, $CdA_2 + 6H_2O$. Aus der Säure und Cadmiumcarbonat. Längliche, schief abgeschnittene Blätter oder platte Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol.

0,1875 g (lufttrocken) verloren über Schwefelsäure 0,0194 g, bei 150° noch 0,0088 g (wovon 0,0063 g bei 108°) und gaben 0,0583 g $CdSO_4$.

Berechnet für $C_{20}H_{30}O_6S_2Si_2Cd + 6H_2O$:		Gefunden:	
$4H_2O$	10,2	10,3 %	(über H_2SO_4)
$2H_2O$	5,1	4,7 „	(bei 150°)
$6H_2O$	15,3	15,0 „	
Cd	15,9	15,9 „	.

Ferrosalz, $FeA_2 + 7H_2O$. Aus der Säure und mit Wasserstoff reduziertem, pulverförmigem Eisen. Dünne, glänzende, beinahe weiße Blätter mit rhomboidischen Konturen. Ziemlich schwer löslich in Wasser. Beim Trocknen bei 109° nimmt das Salz eine olivbraune Farbe an.

0,1606 g (lufttrocken) verloren über Schwefelsäure 0,0166 g, bei 109° noch 0,0142 g (bei 130° keine weitere Gewichtsabnahme) und gaben 0,0191 g Fe_2O_3.

Berechnet für $C_{20}H_{30}O_6S_2Si_2Fe + 7H_2O$:		Gefunden:	
$4H_2O$	10,8	10,3 %	(über H_2SO_4)
$3H_2O$	8,1	8,8 „	(bei 109°)
$7H_2O$	18,9	19,1 „	
Fe	8,3	8,3 „	.

Nickelsalz, $NiA_2 + 7H_2O$. Aus der Säure und Nickelcarbonat. Hellgrüne, platte Nadeln oder langgestreckte, schief abgeschnittene, bisweilen sich in langen Spitzen verzweigende Blätter. Ziemlich schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol. Das wasserfreie Salz ist gelb.

0,1794 g (lufttrocken) verloren über Schwefelsäure 0,0136 g, bei 140° noch 0,0208 g (wovon 0,0068 g bei 102°) und gaben 0,0744 g Nickeldimethylglyoxim.

Berechnet für $C_{20}H_{30}O_6S_2Si_2Ni + 7H_2O$:		Gefunden:	
$3H_2O$	8,1	7,6 %	(über H_2SO_4)
$4H_2O$	10,7	11,3 „	(bei 140°)
$7H_2O$	18,8	18,9 „	
Ni	8,7	8,4 „	.

Kobaltsalz, $CoA_2 + 8H_2O$. Aus der Säure und Kobaltcarbonat. Glänzende, hell lachsrote, langgestreckte, schief abgeschnittene Blätter. Ziemlich schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol.

0,1853 g (lufttrocken) verloren über Schwefelsäure 0,0134 g, bei 140° noch 0,0256 g (wovon 0,0194 g bei 105°) und gaben 0,0418 g $CoSO_4$.

Berechnet für $C_{20}H_{30}O_6S_2Si_2Co + 8H_2O$:		Gefunden:
$3H_2O$	7,8	7,2 % (über H_2SO_4)
$5H_2O$	13,1	13,8 „ (bei 140°)
$8H_2O$	20,9	21,0 „
Co	8,5	8,6 „ .

Das nach dem Trocknen im Exsiccator rosafarbige Salz nahm bei 105° allmählich eine rotviolette Farbe an, die bei 140° in Tiefblau übergegangen war. Bei höherer Temperatur trat partielle Zersetzung unter Braunfärbung ein.

Bleisalz, $PbA_2 + 2H_2O$. Aus der Säure und Bleicarbonat. Glänzende Nadeln. 100 g Wasser lösen bei 20° 0,78 g Salz, als wasserfrei gewogen.

0,1644 g (lufttrocken) verloren über Schwefelsäure 0,0070 g, bei 157° noch 0,0010 g und gaben 0,0680 g $PbSO_4$.

Berechnet für $C_{20}H_{30}O_6S_2Si_2Pb + 2H_2O$:		Gefunden:
$2H_2O$	4,9	4,9 %
Pb	28,4	28,3 „ .

Kupfersalz, $CuA_2 + 6H_2O$. Aus der Säure und basischem Kupfercarbonat. Hellblaue, glänzende Blätter von rhomboidischer oder sechsseitiger Begrenzung. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

0,2024 g (lufttrocken) verloren über Schwefelsäure 0,0115 g, bei 104° weitere 0,0105 g und bei 145° noch 0,0107 g.

Berechnet für $C_{20}H_{30}O_6S_2Si_2Cu + 6H_2O$:		Gefunden:
$2H_2O$	5,47	5,7 % (über H_2SO_4)
$2H_2O$	5,47	5,2 „ (bei 104°)
$2H_2O$	5,47	5,3 „ (bei 145°)
$6H_2O$	16,4	16,2 „ .

Die Abgabe der vier ersten Moleküle Wasser bringt keine Änderung, nur eine Verstärkung der Farbe mit sich. Das wasserfreie Salz ist grüngelb und wird bei höherer Temperatur unter Braunfärbung zersetzt.

Silbersalz, $AgA + 2H_2O$. Aus der Säure und Silbercarbonat. Farblose, glänzende Blätter von rektangulärer Hauptbegrenzung, gewöhnlich mit abgeschnittenen Ecken. Bei der Aufbewahrung nimmt das Salz eine bräunliche Farbe an. Ziemlich schwer löslich in kaltem und warmem Wasser.

0,1296 g (lufttrocken) verloren über Schwefelsäure 0,0094 g, bei 107° noch 0,0024 g und gaben 0,0481 g AgCl.

Berechnet für $C_{10}H_{15}O_5SSiAg + 2H_2O$:		Gefunden:
$2H_2O$	9,3	9,1 %
Ag	27,9	27,9 „ .

Ammoniumsalz, $NH_4A + H_2O$. Aus der Säure und wäßrigem Ammoniak. Unregelmäßig begrenzte Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich schwer löslich in Benzol.

0,1498 g (lufttrocken) verloren über Schwefelsäure 0,0097 g (keine weitere Gewichtsabnahme bei 105°) und gaben 0,1188 g $(NH_4)_2PtCl_6$.

Berechnet für $C_{10}H_{19}O_5NSSi + H_2O$:		Gefunden:
H_2O	6,4	6,5 %
NH_4	6,5	6,4 „ .

Methylammoniumsalz, $CH_3.NH_3A$. Aus der Säure und Methylamin in wäßriger Lösung. Stengel oder langgestreckte Tafeln, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Schwer löslich in Benzol, woraus es in sechs- oder achtseitigen Blättern krystallisiert. Das Salz schmilzt nur zu einem Teil bei ca. 144°, vollständig erst bei ca. 172°.

0,1997 g, bei 103° getrocknet (aus 0,2000 g lufttrockener Substanz), gaben NH_3 [1]), das 14,26 ccm 0,05-n-H_2SO_4 neutralisierte, u. 0,0426 g SiO_2.

Berechnet für $C_{11}H_{21}O_5NSSi$:		Gefunden:
N	5,1	5,0 %
Si	10,2	10,0 „ .

Äthylammoniumsalz, $C_2H_5.NH_3A$. Aus der Säure und wäßrigem Äthylamin. Blätterige Krystallmasse. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Schwer löslich in Benzol; krystallisiert daraus in Prismen oder Tafeln vom Schmp. 110,5 bis 111,5° (korr.).

0,1986 g, bei 100° getrocknet (aus 0,1988 g lufttrockener Substanz), gaben 0,0407 g SiO_2.

Berechnet für $C_{12}H_{23}O_5NSSi$:		Gefunden:
Si	9,8	9,6 %.

Brucinsalz, $C_{23}H_{26}O_4N_2.HA$. Aus der Säure und Brucin in methylalkoholischer Lösung. Krystallisiert daraus in Tafeln

[1]) Die Stickstoffbestimmungen sind nach Kjeldahl ausgeführt worden. Das durch Natronlauge freigemachte Ammoniak wurde in 25 ccm 0,05-n-H_2SO_4 hineindestilliert und der Überschuß an Schwefelsäure auf jodometrischem Wege nach Zusatz von KJ und KJO_3 durch Titrierung mit 0,05-n-$Na_2S_2O_3$ ermittelt. Vgl. meine Dissertation S. 75.

von rhombischem Umriß. Schmp. 215,5—217,5° (korr.). Ziemlich leicht löslich in Aceton, Methyl- und Äthylalkohol, schwer in Äther, Benzol und Wasser.

0,1909 g, über Schwefelsäure getrocknet, gaben NH_3, das 11,45 ccm 0,05-n-H_2SO_4 neutralisierte, und 0,0180 g SiO_2.

Berechnet für $C_{22}H_{49}O_7N_2SSi$:		Gefunden:
N	4,4	4,2 %
Si	4,4	4,4 „ .

Derivate der Trimethyl-benzyl-silican-p-sulfosäure.

Chlorid, $(CH_3)_3Si.CH_2.C_6H_4.SO_2.Cl$.

1 Teil wasserfreies Kalium-Si-Sulfonat wird mit 0,8 Gewichtsteilen pulverisiertem Phosphorpentachlorid vermischt. Die Masse gerät sehr bald in Reaktion unter Wärmeentwicklung und Zerfließen. Nach viertelstündigem Erhitzen auf ca. 50° versetzt man mit eisgekühltem Wasser und nimmt das ausgeschiedene Öl in Äther auf. Die ätherische Lösung wird im Scheidetrichter mehrmals mit Wasser geschüttelt, mit Chlorcalcium getrocknet und der Äther verdampft. Der ölige Rückstand erstarrt beim Reiben oder Impfen zu einer strahligen Krystallmasse, die zum größten Teil aus Si-Sulfochlorid besteht, jedoch meist durch eine höher schmelzende Substanz verunreinigt ist. Diese läßt sich ohne Schwierigkeit dank ihrer Unlöslichkeit in Petroläther von dem darin leicht löslichen Sulfochlorid trennen. Letzteres ist auch in Chloroform, Benzol, Aceton, Methyl- und Äthylalkohol sehr leicht löslich. Zum Umkrystallisieren eignet sich am besten Eisessig, woraus man die Substanz in langgestreckten, rektangulären, durchsichtigen, farblosen Tafeln vom Schmp. 45,5—46,5° (korr.) erhält. Das Chlorid besitzt einen unangenehmen, besonders in der Hitze hervortretenden Geruch und wird von Wasser, auch beim Erwärmen, nur langsam unter Regenerierung der Si-Sulfosäure zersetzt. Die Ausbeute an reinem Chlorid beträgt im allgemeinen 90% der Theorie.

0,1730 g verbrauchten nach Zersetzung mit alkoholischer Kalilauge 6,57 ccm 0,1-n-$AgNO_3$-Lösung.

Berechnet für $C_{10}H_{15}O_2ClSSi$:		Gefunden:
Cl	13,5	13,5 %
Si	10,7	10,7 „ .

Das in Petroläther unlösliche Nebenprodukt erwies sich als Si-Sulfosäure. Wahrscheinlich ist diese durch Hydrolyse des Chlorids in dem wasserhaltigen Äther entstanden.

Bromid, $(CH_3)_3Si.CH_2.C_6H_4.SO_2.Br$.

0,28 g wasserfreies Kaliumsalz und 0,47 g Phosphorpentabromid ergaben nach derselben Behandlung wie bei der Darstellung des Chlorids 0,22 g rohes Bromid, das aus Eisessig in farblosen, beinahe rechteckigen Tafeln vom Schmp. 60,0 bis 60,5° (korr.) krystallisierte. Die Löslichkeitsverhältnisse in organischen Solventien ähneln denen des Chlorids.

0,1159 g verbrauchten nach Zersetzung mit alkoholischer Kalilauge 3,75 ccm 0,1-n-$AgNO_3$-Lösung.

Berechnet für $C_{10}H_{15}O_2BrSSi$:		Gefunden:
Br	26,0	25,9 % .

Amid, $(CH_3)_3Si.CH_2.C_6H_4.SO_2.NH_2$.

Eine Lösung von 0,25 g Sulfochlorid in 20 ccm Äther wurde mehrmals mit 10 ccm konzentriertem wäßrigem Ammoniak geschüttelt und dann während 6 Stunden damit stehen gelassen. Aus der mit Wasser gewaschenen und mit Natriumsulfat getrockneten ätherischen Schicht wurden 0,22 g Amid gewonnen. Sehr leicht löslich in Chloroform, Benzol, Äther, Aceton, Methyl- und Äthylalkohol, schwer löslich in Petroläther. Aus hochsiedendem, mit ein wenig Benzol versetztem Ligroin krystallisiert das Amid in beinahe rektangulären, kurzen Tafeln oder Prismen vom Schmp. 81,0—81,5° (korr.).

0,1341 g gaben NH_3, das 11,06 ccm 0,05-n-H_2SO_4 neutralisierte, und 0,0331 g SiO_2.

Berechnet für $C_{10}H_{17}O_2NSSi$:		Gefunden:
N	5,8	5,8 %
Si	11,6	11,6 „ .

Methylamid, $(CH_3)_3Si.CH_2.C_6H_4.SO_2.NH.CH_3$.

Beim Zusammenbringen ätherischer Lösungen von 0,24 g Sulfochlorid und überschüssigem Methylamin zeigte die Ausscheidung von Methylammoniumchlorid das Stattfinden einer Reaktion an. Nach mehrstündigem Stehen wurde mit Wasser

bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Das aus dem Äther beim Verdunsten in großen Lamellen krystallisierende Methylamid wog 0,213 g und wurde durch Umkrystallisieren aus mit ein wenig Benzol vermischtem Ligroin in kurzen Prismen vom Schmp. 76,4—77,2° (korr.) erhalten. Seine Löslichkeitsverhältnisse sind ungefähr dieselben wie die des Amids.

0,1392 g gaben NH_3, das 11,02 ccm 0,05-n-H_2SO_4 neutralisierte, und 0,0326 g SiO_2.

Berechnet für $C_{11}H_{19}O_2NSSi$:		Gefunden:
N	5,4	5,5 %
Si	11,0	11,0 „ .

Anilid, $(CH_3)_3Si.CH_2.C_6H_4.SO_2.NH.C_6H_5$.

Zu einer Lösung von 0,235 g Sulfochlorid in 10 ccm Äther wurden 0,3 g mit Äther verdünntes, frisch destilliertes Anilin zugesetzt. Nach einiger Zeit schied sich das gebildete Anilinhydrochlorid krystallinisch aus. Der Äther wurde dann abdestilliert, die Hauptmenge des überschüssigen Anilins mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure entfernt, der Rückstand in Äther aufgenommen und die ätherische Lösung nach dem Schütteln mit Salzsäure mit Wasser gewaschen und getrocknet. Aus derselben krystallisierten 0,26 g Anilid in Lamellen oder Tafeln mit rhombischem Umriß aus. Es löst sich sehr leicht in den meisten organischen Solventien, mit Ausnahme von Petroläther. Die Löslichkeit in Alkohol ist ein wenig geringer. Daraus wird es in Form von sechseckigen oder rhombischen, ziemlich dicken Tafeln vom Schmp. 124,2—125,0° (korr.) gewonnen.

0,1703 g gaben NH_3, das 10,10 ccm 0,05-n-H_2SO_4 neutralisierte, und 0,0320 g SiO_2.

Berechnet für $C_{16}H_{21}O_2NSSi$:		Gefunden:
N	4,4	4,2 %
Si	8,8	8,8 „ .

Methylanilid, $(CH_3)_3Si.CH_2.C_6H_4.SO_2.N(CH_3).C_6H_5$.

Diese und die drei folgenden isomeren Verbindungen wurden in analoger Weise wie die vorige dargestellt. 0,206 g Sulfochlorid und 0,292 g Methylanilin gaben 0,244 g Methyl-

anilid, das aus Äthylalkohol, worin es ziemlich leicht löslich ist, in farblosen Nadeln vom Schmp. 71,5—72,5° (korr.) krystallisiert. In den übrigen organischen Lösungsmitteln ist es leicht löslich.

0,1592 g gaben NH_3, das 8,58 ccm 0,05-n-H_2SO_4 neutralisierte, und 0,0285 g SiO_2.

Berechnet für $C_{17}H_{22}O_2NSSi$:		Gefunden:
N	4,2	3,8 %
Si	8,5	8,4 „ .

o-Toluidid, $(CH_3)_3Si.CH_2.C_6H_4.SO_2.NH.C_6H_4.CH_3$ (o).

0,20 g Sulfochlorid und 0,28 g o-Toluidin gaben 0,244 g o-Toluidid. Schwerer löslich in organischen Solventien als die übrigen Isomeren. Krystallisiert aus Alkohol in Tafeln mit vorherrschend rhombischem Umriß. Schmp. 153,0—153,5° (korr.).

0,1618 g gaben NH_3, das 9,00 ccm 0,05-n-H_2SO_4 neutralisierte, und 0,0291 g SiO_2.

Berechnet für $C_{17}H_{23}O_2NSSi$:		Gefunden:
N	4,2	3,9 %
Si	8,5	8,4 „ .

p-Toluidid, $(CH_3)_3Si.CH_2.C_6H_4.SO_2.NH.C_6H_4.CH_3$ (p).

Aus 0,20 g Sulfochlorid und 0,28 g p-Toluidin wurden 0,23 g p-Toluidid gewonnen, das aus Methylalkohol in klaren, ziemlich dicken, bei 97,0—98,0° (korr.) schmelzenden Tafeln von rhombischer Hauptbegrenzung krystallisierte. In seinen Löslichkeitsverhältnissen ähnelt es dem Anilid.

0,1760 g gaben NH_3, das 9,18 ccm 0,05-n-H_2SO_4 neutralisierte, und 0,0318 g SiO_2.

Berechnet für $C_{17}H_{23}O_2NSSi$:		Gefunden:
N	4,2	3,7 %
Si	8,5	8,5 „ .

Benzylamid, $(CH_3)_3Si.CH_2.C_6H_4.SO_2.NH.CH_2.C_6H_5$.

0,20 g Sulfochlorid und 0,28 g Benzylamin lieferten 0,23 g Benzylamid. Die Verbindung ist weniger leicht löslich in organischen Solventien als die vorige und krystallisiert aus

Methylalkohol in langgestreckten, schief abgeschnittenen, weißen Blättern vom Schmp. 130,5—131,0° (korr.).

0,1853 g gaben NH_3, das 10,39 ccm 0,05-n-H_2SO_4 neutralisierte, und 0,0341 g SiO_2.

Berechnet für $C_{17}H_{23}O_3NSSi$:		Gefunden:
N	4,2	3,9 %
Si	8,5	8,6 „ .

Über die Sulfonierung des dem Trimethylbenzylsilican entsprechenden Kohlenwasserstoffs, $(CH_3)_3C.CH_2.C_6H_5$, und die Isolierung einer Monosulfosäure desselben will ich bald berichten. Dabei soll auch ein Vergleich zwischen deren Salzen und Derivaten und den oben beschriebenen analogen Siliciumverbindungen gegeben werden. Vorläufige Mitteilungen hierüber finden sich in meiner Dissertation S. 126—140.

Experimentalfältet bei Stockholm, August 1917.

I.

Die Salzbildung der Nitroso-, Nitro- und Phenyliminodiessigsäure;

von

J. V. Dubsky und **M. Spritzmann.**

Für die Darstellung der Nitrosoiminodiessigsäure eignet sich die von W. Heintz[1]) beschriebene Arbeitsmethode nicht. Die einfache Einwirkung der gasförmigen salpetrigen Säure auf die Iminosäure in wäßriger Suspension ergab die ätherlösliche Nitrososäure in schönen Tafeln, die bei 148° schmelzen. Die Titration der Säure mit Alkali erwies sie unzweideutig als zweibasische Säure; auch mit Ammoniak erhält man das neutrale Ammoniumsalz, $NO.N(CH_2.CO_2NH_4)_2 + {}^1/_2H_2O$. Das Zinksalz der Nitrosoiminodiessigsäure krystallisiert mit 2 Mol. H_2O gemäß der Formel $NO.N(CH_2.CO_2)_2Zn + 2H_2O$ und ist in Wasser leicht löslich, während die Iminosäure ein fast unlösliches Zinksalz liefert. Das Silbersalz und die entsprechenden Calcium- bzw. Bariumsalze hat schon W. Heintz[1]) beschrieben.

Die zuerst von A. P. N. Franchimont und J. V. Dubsky[2]) erhaltene Nitroiminodiessigsäure wurde durch die Darstellung des neutralen Ammoniumsalzes, $NO_2.N(CH_2.CO_2NH_4)_2 + H_2O$, des Silbersalzes, $NO_2.N(CH_2.CO_2Ag)_2$, des Barium- und Zinksalzes, $NO_2.N(CH_2.CO_2)_2Ba + 2H_2O$ und $NO_2.N(CH_2.CO_2)_2Zn$, charakterisiert.

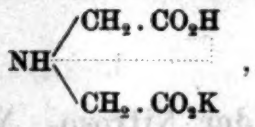
Die Phenyliminodiessigsäure erfordert zur Neutralisation ebenfalls 2 Mol. Alkali und bildet ein saures und ein neutrales Silbersalz. Das neutrale Ammoniumsalz gibt mit Silbernitrat in wäßriger Lösung das neutrale Silbersalz; hingegen liefert die freie Phenyliminodiessigsäure mit Silbernitrat das saure Silbersalz.

---

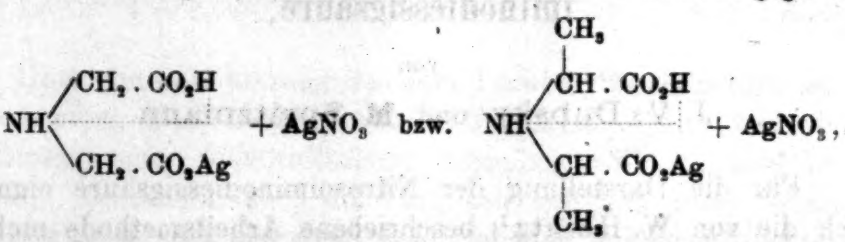
[1]) Ann. Chem. 138, 300 (1867).

[2]) Rec. trav. chim. 36, 80 (1916).

Im Gegensatz zu der Iminodiessigsäure und der Iminodipropionsäure, die beim Versetzen ihrer sauren Salze, die freilich neutral reagieren, gemäß der Formulierung

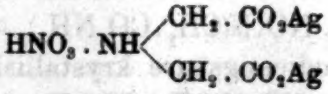


mit Silberlösung die Silbersalze dieser Zusammensetzung geben,



konnten bei der Nitroso-, Nitro- und Phenyliminodiessigsäure solche Salze nicht erhalten werden.

Diese Doppelsalze könnten auch anders aufgefaßt werden, nämlich als neutrale Silbersalze, unter gleichzeitiger Addition von 1 Mol. HNO_3:



Das Zinksalz der Phenyliminodiessigsäure ist in Wasser schwer löslich, analog dem Zinksalz der Iminodiessigsäure, während die Zinksalze der Nitroso- und Nitroiminodiessigsäure leicht löslich sind.

Experimenteller Teil.

Nitrosoiminodiessigsäure, $NO.N(CH_2.COOH)_2$.

Iminodiessigsäure wird in wenig Wasser suspendiert und so lange gasförmige salpetrige Säure eingeleitet, bis Lösung eintritt, diese sich hellgrün färbt und salpetrige Säure nicht mehr absorbiert wird. Man verdampft die Lösung auf dem Wasserbade zur Hälfte und läßt dann bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten. Nach einiger Zeit krystallisiert Nitrosoiminodiessigsäure in sechseckigen Tafeln aus. Zur Reinigung wird sie aus Alkohol oder Äther umkrystallisiert. Schmp. 146 bis 148°. Die Analyse der lufttrockenen Substanz lieferte folgende Zahlen.

I. 6,31 mg gaben 0,974 ccm N bei 19° und 719 mm.
II. 5,09 mg gaben 0,781 ccm N bei 18° und 715 mm.

Berechnet für $C_4H_8O_5N_2$ (Mol.-Gew. 162):		Gefunden: I.	II.
N	17,29	17,07	16,94 % .

86 mg verbrauchten 10,13 ccm NaOH (1000 ccm = 4,152 g NaOH) mit Phenolphtalein als Indikator; berechnet für 2 Mol. NaOH 10,23 ccm. Nitrosoiminodiessigsäure verhält sich somit gegen Natronlauge wie eine zweibasische Säure.

Ammoniumsalz der Nitrosoiminodiessigsäure,

$$NO.N\begin{matrix}CH_2.COONH_4\\CH_2.COONH_4\end{matrix} + {}^1/_2\,H_2O.$$

2 g Nitrosoiminodiessigsäure werden in 20 ccm Wasser gelöst und überschüssiges Ammoniak zugegeben. Das Reaktionsprodukt wird auf dem Wasserbade bis zur Trockne verdampft und der Rückstand aus heißem Wasser umkrystallisiert. Das Salz bildet ein weißes, mikrokrystallinisches Pulver. Es wurde zur Analyse an der Luft getrocknet.

I. 3,57 mg gaben 0,892 ccm N bei 21° und 721 mm.
18,31 mg verloren bei 110° 0,67 mg H_2O.
II. 4,73 mg gaben 1,143 ccm N bei 17° und 729 mm.

Berechnet für $C_4H_{12}O_5N_4 + {}^1/_2\,H_2O$ (Mol.-Gew. 205):		Gefunden: I.	II.
N	27,32	27,52	27,29 %
H_2O	4,39	3,66	— „ .

Zinksalz der Nitrosoiminodiessigsäure,

$$NO.N\begin{matrix}CH_2.COO\\CH_2.COO\end{matrix}Zn + 2\,H_2O.$$

2 g Nitrosoiminodiessigsäure wurden in Wasser gelöst und überschüssiges Zinkcarbonat zugefügt. Die filtrierte Lösung gab, auf dem Wasserbade verdunsten gelassen, eine weiße, krystallinische Masse, die auf Ton an der Luft getrocknet wurde.

I. 6,95 mg gaben 0,671 ccm N bei 17° und 725 mm.
30,36 mg gaben 9,46 mg ZnO.
35,77 mg verloren bei 120° 3,72 mg H_2O.
II. 9,71 mg gaben 0,912 ccm N bei 16° und 720 mm.
21,11 mg gaben 6,62 mg ZnO.

Berechnet für $C_4H_4O_5N_2Zn + 2H_2O$ (Mol.-Gew. 261,4):		Gefunden: I.	II.
N	10,72	10,86	10,50 %
Zn	25,01	25,08	25,19 „
H_2O	13,77	10,40	— „ .

Ammoniumsalz der Nitroiminodiessigsäure,

$$NO_2 . N\begin{matrix}CH_2 . COONH_4\\CH_2 . COONH_4\end{matrix} + H_2O .$$

2 g Nitroiminodiessigsäure wurden in 20 ccm Wasser gelöst und überschüssiges Ammoniak zugegeben. Die Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht und der Rückstand aus heißem Wasser umkrystallisiert. Die erhaltenen weißen Blättchen wurden lufttrocken analysiert.

I. 4,27 mg gaben 0,937 ccm N bei 18° und 716 mm.
24,75 mg verloren bei 100° 1,97 mg H_2O.
II. 4,31 mg gaben 0,945 ccm N bei 18° und 716 mm.

Berechnet für $C_4H_{12}O_6N_4 + H_2O$ (Mol.-Gew. 230):		Gefunden: I.	II.
N	24,35	24,25	24,23 %
H_2O	7,83	7,95	— „ .

Silbersalz der Nitroiminodiessigsäure,

$$NO_2 . N\begin{matrix}CH_2 . COOAg\\CH_2 . COOAg\end{matrix} .$$

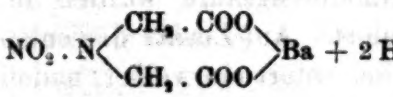
2 g des Ammoniumsalzes der Nitroiminodiessigsäure wurden in wenig Wasser gelöst und mit einer konzentrierten Lösung von 3 g Silbernitrat versetzt, wobei sich das weiße Silbersalz sofort abschied. Der Niederschlag wurde mit Alkohol und Äther gewaschen und auf Ton getrocknet. An der Luft und am Licht schwärzt sich das Salz. Es gab lufttrocken bei der Analyse folgende Zahlen.

I. 4,84 mg gaben 0,327 ccm N bei 19° und 727 mm.
29,29 mg gaben 16,19 mg Ag. [1])
II. 9,93 mg gaben 0,656 ccm N bei 17° und 727 mm.

[1]) Wegen der Explosivität des Salzes wurde es zunächst mit Schwefelsäure zerstört und dann erst geglüht.

Berechnet für $C_4H_4O_6N_2Ag_2$ (Mol.-Gew. 391,8):		Gefunden: I.	II.
N	7,15	7,56	7,43 %
Ag	55,07	55,28	— „ .

Bariumsalz der Nitroiminodiessigsäure,

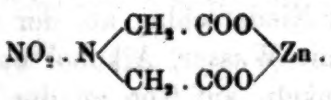


2 g der Säure wurden in wäßriger Lösung mit Bariumcarbonat neutralisiert und die filtrierte Lösung auf dem Wasserbade verdunsten gelassen. Man erhält so eine spröde, weiße, krystallinische Masse, die zur Analyse an der Luft getrocknet wurde.

I. 6,67 mg gaben 0,498 ccm N bei 18° und 719 mm.
62,48 mg gaben 41,1 mg $BaSO_4$.
79,1 mg verloren bei 110° 7,8 mg H_2O.
II. 13,44 mg gaben 1,000 ccm N bei 18° und 718 mm.
57,55 mg gaben 37,76 mg $BaSO_4$.

Berechnet für $C_4H_4O_6N_2Ba + 2H_2O$ (Mol.-Gew. 349,4):		Gefunden: I.	II.
N	8,02	8,29	8,24 %
Ba	39,32	38,71	38,61 „
H_2O	10,07	9,86	— „ .

Zinksalz der Nitroiminodiessigsäure,

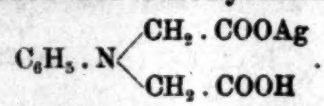


1,8 g der Nitroiminodiessigsäure wurden in Wasser gelöst und überschüssiges Zinkcarbonat zugefügt. Die filtrierte Lösung hinterließ, auf dem Wasserbade eingedampft, eine weiße, krystallinische Masse, die auf Ton getrocknet wurde. Wegen seiner Explosivität wurde das Salz zur Bestimmung des Zinks zuerst in Zinksulfat und dieses dann durch Glühen in Zinkoxyd übergeführt. Die lufttrockene Substanz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

8,09 mg gaben 0,846 ccm N bei 20° und 718 mm.
17,21 mg gaben 5,81 mg ZnO.

Berechnet für $C_4H_4O_6N_2Zn$ (Mol.-Gew. 241):		Gefunden:
N	11,62	11,51 %
Zn	27,12	27,12 „ .

Saures Silbersalz der Phenyliminodiessigsäure,

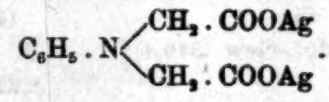


2 g Phenyliminodiessigsäure wurden in 20 ccm Wasser unter Erwärmen gelöst. Auf Zusatz der entsprechenden Menge Silbernitratlösung fiel sofort ein weißer, nadelig krystallinischer Niederschlag aus, der mit Wasser und Alkohol gewaschen wurde. Das Salz ist empfindlich gegen Licht. Es wurde zur Analyse über Chlorcalcium getrocknet.

0,1071 g gaben 4,40 ccm N bei 18° und 733 mm.
0,1232 g gaben 0,0408 g Ag.

Berechnet für $C_{10}H_{10}O_4NAg$ (Mol.-Gew. 316):		Gefunden:
N	4,43	4,64 %
Ag	34,14	33,12 „ .

Neutrales Silbersalz der Phenyliminodiessigsäure,

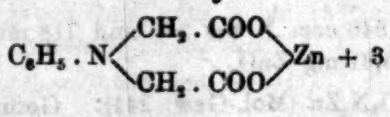


Zu der konzentrierten wäßrigen Lösung des Ammoniumsalzes der Phenyliminodiessigsäure wurde eine Lösung von Silbernitrat in berechneter Menge zugefügt. Dabei schied sich ein zunächst weißer Niederschlag ab, der sich aber momentan gelb färbte. Das mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschene Salz wurde im Dunkeln auf Ton an der Luft getrocknet, da es gegen Licht empfindlich ist.

0,1208 g gaben 3,80 ccm N bei 18° und 734 mm.
0,1230 g gaben 0,0626 g Ag.

Berechnet für $C_{10}H_9O_4NAg_2$ (Mol.-Gew. 423):		Gefunden:
N	3,30	3,56 %
Ag	51,01	50,89 „ .

Zinksalz der Phenyliminodiessigsäure,



2 g Phenyliminodiessigsäure wurden in 1,5 g Ammoniak gelöst, mit wenig Wasser verdünnt und eine gesättigte Lösung

von 3 g Zinksulfat hinzugegeben. Das sofort ausfallende Zinksalz wurde auf Ton an der Luft getrocknet.

0,1410 g gaben 6,6 ccm N bei 16° und 735 mm.
0,0992 g gaben 0,0248 g ZnO.
0,2883 g verloren bei 110° 0,0453 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_9O_4NZn + 3H_2O$ (M.-G. 326,4):		Gefunden:
N	4,29	4,36 %
Zn	20,03	20,08 „
H_2O	16,54	15,72 „ .

0,1410 g, bei 110° getrocknet, gaben 6,6 ccm N bei 16° u. 735 mm.

Berechnet für das wasserfreie Salz:	Gefunden:
N 5,08	5,34 %.

Zürich, Chemisches Universitätslaboratorium.

II.

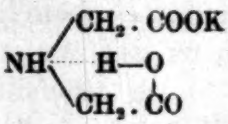
Die Affinitätsabsättigung der Kupfersalze der Iminosäuren;

von

J. V. Dubsky und **M. Spritzmann.**

Die Salzbildung und Affinitätsabsättigung der Iminosäuren ist bisher kaum untersucht worden und interessierte uns im Anschluß an die von St. Izdebska-Domanska ausgeführte Charakterisierung der Iminodipropionsäuren.

Iminodiessigsäure bildet ein gut krystallisiertes, neutrales, blaugrünes Kupfersalz, das mit 2 Mol. H_2O in schönen, feinen Nadeln krystallisiert[1]); alle Versuche, ein saures Kupfersalz zu erhalten, führten zu demselben neutralen Salz unter gleichzeitiger Abscheidung schöner Kryställchen der Iminodiessigsäure. Hingegen erhält man selbst bei der Einwirkung von 2 Mol. KOH auf 1 Mol. $NH(CH_2.CO_2H)_2$ nur das Monokaliumsalz, so daß eine innere Salzbildung angenommen werden muß gemäß folgender Formulierung:[2])



Die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit stimmt damit vollkommen überein.[3]) Das iminodiessigsaure Kupfer löst sich in konzentriertem Ammoniak sehr leicht mit dunkelblauer Farbe auf, und die Lösung scheidet allmählich prachtvolle, große, violettblaue Nadeln ab, welche der Zusammensetzung

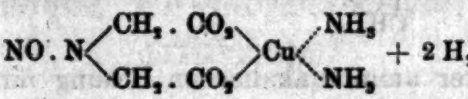
$$NH(CH_2.CO_2)_2Cu.NH_3 + 3\,H_2O$$

entsprechen.

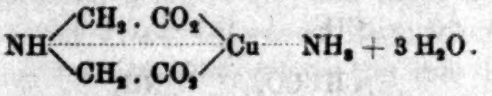
---

[1]) W. Heintz, Ann. Chem. **124**, 297 (1862); **156**, 51 (1870).
[2]) W. J. A. Jongkees, Rec. trav. chim. **27**, 287 (1908).
[3]) H. J. Backer, Chem. Weekbl. **12**, 943 (1915).

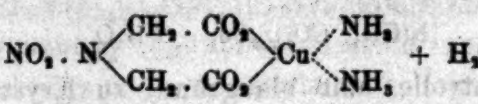
Das Kupfersalz der Nitrosoiminodiessigsäure krystallisiert mit $2^1/_2$ Mol. H_2O, das es beim Erhitzen nur unter teilweiser Zerstörung der Substanz völlig abgibt; es bildet ein blaß blaugrünes, mikrokrystallinisches Pulver. Die ammoniakalische Lösung dieses Kupfersalzes ergibt ein violettblaues Ammoniakanlagerungsprodukt von der Zusammensetzung



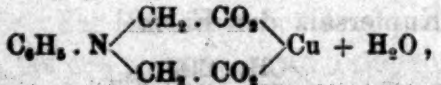
Im Gegensatz zu dem iminodiessigsauren Kupfer, das nur 1 Mol. NH_3 addiert, erfolgt hier die Addition von 2 Mol. NH_3, und wir müssen deshalb das Anlagerungsprodukt des iminodiessigsauren Kupfers folgendermaßen formulieren:



Das Kupfersalz der Nitroiminodiessigsäure bildet ein fein krystallisiertes, grünliches Pulver, das 2 Mol. H_2O enthält und dasselbe bei 100° völlig abgibt. Analog dem nitrosoiminodiessigsauren Kupfer addiert auch das Kupfersalz der Nitroiminodiessigsäure 2 Mol. NH_3 unter Bildung eines violettblauen Additionsproduktes von der Zusammensetzung

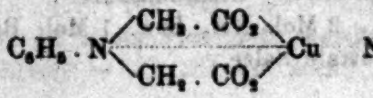


Die Phenyliminodiessigsäure bildet ein Kupfersalz von der Formel

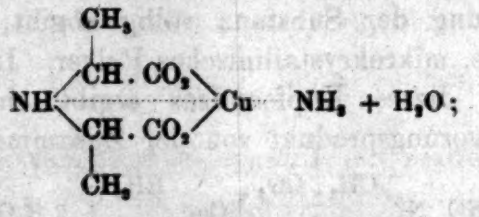


das in prachtvollen, glänzenden, grünen, feinen Nadeln krystallisiert; das Wasser wird bei 90° nur teilweise abgegeben, bei höherer Temperatur erfolgt Zersetzung der Substanz unter Bräunung.

Die ammoniakalische Lösung des Kupfersalzes ist dunkelgrün gefärbt und ergibt prachtvolle, mattglänzende, dunkelblaugrüne, dicke Nadeln und Prismen folgender Anlagerungsverbindung:



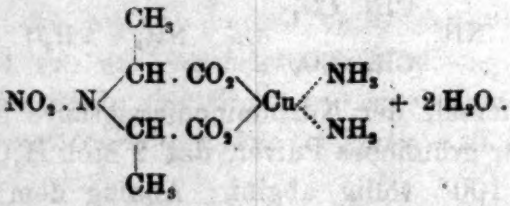
Auch das Kupfersalz der Iminodipropionsäure gibt eine Additionsverbindung mit 1 Mol. NH_3 von der Formel



$$+ NH_3 + H_2O;$$

beim Ausfällen der ammoniakalischen Lösung mit Alkohol und Äther erhält man dasselbe Anlagerungsprodukt, jedoch in blaßblauen, feinen Kryställchen mit $1^1/_2$ Mol. H_2O.

Das blaustichig grüne Kupfersalz der Nitroiminodipropionsäure gibt ein violettblaues Anlagerungsprodukt, das 2 Mol. NH_3 enthält:



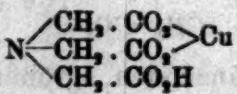
$$+ 2\,H_2O.$$

Bei der Triglykolamidsäure[1]), $N(CH_2CO_2H)_3$, konnten wir ein neutrales und ein saures Kupfersalz fassen; das neutrale Salz entspricht der Formel

$$[N(CH_2 . CO_2)_3]_2Cu_3 + 7\,H_2O$$

und bildet prachtvolle, blaß blaugrüne, zu Krystallaggregaten gruppierte Nädelchen. Das Krystallwasser wird stark festgehalten und erst gegen 160° völlig abgegeben.

Das saure Kupfersalz der Formel



ist wasserfrei und bildet ein blaßblaues, mikrokrystallinisches Pulver; die wäßrige Lösung des Kupfersalzes reagiert nur sehr schwach sauer, so daß man eine Absättigung der Carboxylgruppe am Stickstoff annehmen kann.[2])

---

[1]) In der Literatur wird diese Säure auch bezeichnet als Nitrilosäure bzw. Trimethylamin-α,α',α''-tricarbonsäure.

[2]) Mit 2 Mol. KOH, 2 Mol. NH_3 bzw. 1 Mol. $Ba(OH)_2$ bildet die Nitrilosäure ebenfalls neutrale Salze.

Das neutrale Kupfersalz addiert 5 Mol. NH_3 zu einem violettstichig blaßblauen Anlagerungsprodukt von der Formel

$$[N(CH_2CO_2)_3]_2Cu_3 + 5\,NH_3 + 4\,H_2O;$$

das saure Kupfersalz ergab hingegen kein eindeutiges Anlagerungsprodukt.

Die Anlagerung von Ammoniak ergab fast bei allen Kupfersalzen die Koordinationszahl vier; bei den Kupfersalzen der Iminodiessigsäure, der Iminodipropionsäure und der Phenyliminodiessigsäure wird nur 1 Mol. NH_3 addiert, indem das Kupferatom seine Nebenvalenz absättigt an dem N-Atom der Iminosäuren.

Die Nitroso-, Nitroiminodiessigsäure und Nitroiminodipropionsäure addieren 2 Mol. NH_3, was dafür spricht, daß das N-Atom der Säuren keine basischen Eigenschaften mehr besitzt. Auffallend ist die Anlagerung von nur 1 Mol. NH_3 an das phenyliminodiessigsaure Kupfer, da diese Säure gegenüber Alkali zweibasisch reagiert analog der Nitroso- bzw. Nitroiminosäure.

Die Anlagerung von Ammoniak an die Salze der Triglykolamidsäure weicht von diesen Regelmäßigkeiten ab und konnte nicht völlig klargelegt werden.

Die meisten Ammoniakanlagerungsverbindungen enthalten noch Krystallwasser, das jedoch fast in allen Fällen leicht beim Erhitzen abgegeben wird.

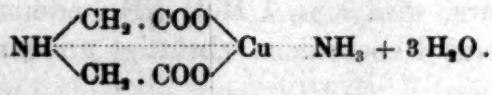
Im Anschluß an diese Resultate sei an die Arbeit von G. Bruni und G. Levi erinnert über die Ammoniakate der Silbersalze.[1]) Bei den Silbersalzen der Aminosäuren wurde beobachtet, daß sie bei gewöhnlicher Temperatur 1 Mol. NH_3 weniger fixieren, als die entsprechenden stickstofffreien Säuren. Bei niedrigerer Temperatur werden jedoch 2 Mol. NH_3 für jedes Silberatom aufgenommen. Bruni und Levi schließen daraus mit Unrecht, die Fähigkeit der NH_2-Gruppe, an Stelle eines NH_3-Moleküls zu treten, sei also begrenzt und höre bei niedriger Temperatur, z. B. bei $-18°$, auf. Es ist eher in Berücksichtigung der experimentellen Arbeiten von Fritz Ephraim über Ammoniakate zu schließen, daß auch bei

[1]) Gazz. chim. 46, II, 235 (1916); Chem. Centr. 1917, I, S. 7; 1905, I, S. 514; 1916, II, S. 639.

niederen Temperaturen die NH_2-Gruppe an das Silberatom gekettet ist; aber die addiererende Wirkung des Silbers steigert sich mit der Abnahme der Temperatur.

Experimenteller Teil.

Addition von Ammoniak an das Kupfersalz der Iminodiessigsäure,



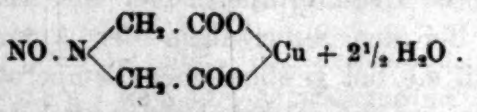
$$NH\begin{matrix}\diagup CH_2 . COO \diagdown \\ \cdots\cdots\cdots \\ \diagdown CH_2 . COO \diagup\end{matrix}Cu \quad NH_3 + 3\,H_2O .$$

Das Kupfersalz der Iminodiessigsäure wird mit so viel Ammoniak versetzt, bis alles in Lösung geht. Die Farbe ändert sich sofort von Grün in Dunkelblau. Man filtriert ab und läßt die Lösung verdunsten. Nach einigen Tagen krystallisiert das Additionsprodukt in schönen, dunkelviolettblauen Nadeln aus. Diese wurden zur Analyse an der Luft getrocknet.

5,86 mg gaben 0,559 ccm N bei 19° und 718 mm.
9,46 mg gaben 2,82 mg CuO.
41,9 mg verloren bei 130° 8,3 mg H_2O.

Berechnet für $C_4H_8O_4N_2Cu + 3\,H_2O$ (M.-G. 266):		Gefunden:
N	10,53	10,53 %
Cu	23,90	23,81 „
H_2O	20,30	19,81 „ .

Neutrales Kupfersalz der Nitrosoiminodiessigsäure,



$$NO . N\begin{matrix}\diagup CH_2 . COO \diagdown \\ \diagdown CH_2 . COO \diagup\end{matrix}Cu + 2^1/_2\,H_2O .$$

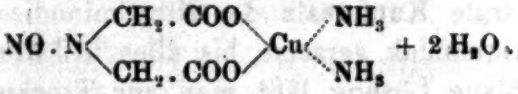
1,5 g Nitrosoiminodiessigsäure (1 Mol.) wurden in wenig warmem Wasser gelöst und eine Lösung von 2,5 g Kupfersulfat (1 Mol.) zugefügt. Auf Zusatz einer Lösung von 3 g krystallisiertem Barythydrat (1 Mol.) fiel Bariumsulfat aus, das nach dem Erhitzen auf dem Wasserbade abfiltriert wurde. In das blaue Filtrat wurde tropfenweise so viel Alkohol gegeben, bis sich das Salz als blaß blaugrünes, mikrokrystallinisches Pulver abschied. Es wurde nach dem Trocknen an der Luft analysiert.

6,93 mg gaben 0,657 ccm N bei 20° und 720 mm.
16,85 mg gaben 5,02 mg CuO.

Berechnet für $C_4H_4O_5N_2Cu + 2^1/_2 H_2O$ (M.-G. 269):		Gefunden:
N	10,42	10,46 %
Cu	23,63	23,80 „ .

47,16 mg, bei 110° getrocknet, gaben 2,58 mg Gewichtsverlust = 5,47% H_2O; bei 120° getrocknet gaben sie 8,5 mg Gewichtsverlust = 18,02% H_2O. Berechnet für $2^1/_2$ Mol. H_2O: 16,73%. Scheinbar wird die Substanz bei 120° zerstört.

Addition von Ammoniak an das Kupfersalz der Nitrosoiminodiessigsäure,

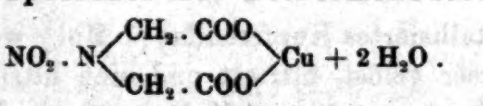


Das neutrale Kupfersalz der Nitrosoiminodiessigsäure wurde in Ammoniak gelöst und die filtrierte Lösung zur Trockne verdunsten gelassen. Man erhielt eine violettblaue Krystallkruste. Diese wurde zerrieben und über Nacht im Chlorcalciumexsiccator getrocknet.

6,81 mg gaben 1,162 ccm N bei 18° und 719 mm.
12,76 mg gaben 3,5 mg CuO.
16,73 mg verloren bei 110° 2,04 mg H_2O.

Berechnet für $C_4H_{10}O_5N_4Cu + 2H_2O$ (M.-G. 294):		Gefunden:
N	19,06	18,94 %
Cu	21,62	21,91 „
H_2O	12,24	12,29 „ .

Neutrales Kupfersalz der Nitroiminodiessigsäure,



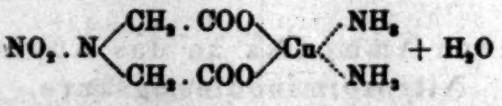
2 g Nitroiminodiessigsäure (1 Mol.) werden in wenig warmem Wasser gelöst. Zu der Lösung gibt man 1 g Kupferoxyd (1 Mol.). Das Gemisch wird auf dem Wasserbade einige Stunden lang erhitzt. Die Lösung färbt sich blau. Die filtrierte Flüssigkeit wird auf dem Wasserbade eingeengt und mit Alkohol das Kupfersalz gefällt. Das erhaltene grünliche, feinkrystallinische Pulver wurde auf Ton an der Luft getrocknet.

5,26 mg gaben 0,492 ccm N bei 21° und 710 mm.
3,24 mg gaben 0,94 mg CuO.[1])
20,8 mg verloren bei 100° 2,67 mg H_2O.

[1]) Da das Salz sich nicht verbrennen läßt (es explodiert stets), so wurde es mit konz. Schwefelsäure abgeraucht und dann stark geglüht.

Berechnet für $C_4H_4O_6N_2Cu + 2H_2O$ (M.-G. 276):		Gefunden:
N	10,15	10,14 %
Cu	23,03	23,18 „
H_2O	13,04	12,84 „ .

Addition von Ammoniak an das Kupfersalz der Nitroiminodiessigsäure,

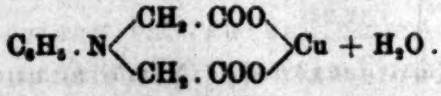


Das neutrale Kupfersalz der Nitroiminodiessigsäure wird mit so viel Ammoniak versetzt, bis alles in Lösung geht. Die abfiltrierte, blaue Lösung läßt man zur Trockne verdunsten. Das erhaltene violettblaue Additionsprodukt wurde lufttrocken analysiert.

5,79 mg gaben 1,010 ccm N bei 18° und 714 mm.
11,21 mg gaben 3,1 mg CuO.
21,82 mg verloren bei 110° 1,1 mg H_2O.

Berechnet für $C_4H_{10}O_6N_4Cu + H_2O$ (M.-G. 292):		Gefunden:
N	19,29	19,22 %
Cu	21,77	22,09 „
H_2O	6,14	5,04 „ .

Neutrales Kupfersalz der Phenyliminodiessigsäure,

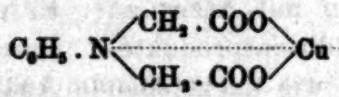


3 g krystallisiertes Kupfersulfat (1 Mol.) werden in 20 ccm warmem Wasser gelöst, filtriert und eine filtrierte Lösung von 2 g Phenyliminodiessigsäure (1 Mol.) in 20 ccm Wasser zugefügt. Bei Zugabe einer filtrierten Lösung von 3 g Bariumhydroxyd (1 Mol.) in 40 ccm Wasser erhält man sofort Abscheidung von Bariumsulfat, das nach Erhitzen auf dem Wasserbade abfiltriert wird. Das klare, dunkelgrüne Filtrat scheidet nach einiger Zeit prachtvolle, glänzende, grüne, feine Kryställchen ab. Das lufttrockene Salz gab bei der Analyse folgende Werte:

I. 0,1257 g gaben 5,50 ccm N bei 16° und 727 mm.
0,1006 g gaben 0,0275 g CuO.
0,1707 g verloren bei 90° 0,0044 g H_2O; bei höherer Temperatur färbt sich das Salz unter Zersetzung braun.
II. 0,1800 g gaben 6,05 ccm N bei 18° und 625 mm.

Berechnet für $C_{10}H_9O_4NCu + H_2O$ (M.-G. 288,6):		Gefunden: I.	II.
N	5,17	4,94	5,28 %
Cu	22,03	21,84	— „
H_2O	6,23	2,57	— „ .

Addition von Ammoniak an das Kupfersalz der Phenyliminodiessigsäure,



Das Kupfersalz der Phenyliminodiessigsäure wird mit so viel Ammoniak versetzt, bis alles in Lösung geht; die Lösung ist intensiv dunkelgrün gefärbt. Nach einiger Zeit krystallisiert das Additionsprodukt in schönen, mattglänzenden, dunkel blaugrünen, dicken Nadeln und Prismen aus. Es wurde zur Analyse an der Luft getrocknet.

0,1254 g gaben 10,40 ccm N bei 17° und 730 mm.
0,1086 g gaben 0,0300 g CuO.

Berechnet für $C_{10}H_9O_4NCu + NH_3$ (M.-G. 287,6):		Gefunden:
N	9,74	9,68 %
Cu	22,12	22,07 „ .

Addition von Ammoniak an das neutrale Kupfersalz der Iminodipropionsäure,

$$NH[CH(CH_3).COO]_2Cu + NH_3 + H_2O .$$

Das neutrale Kupfersalz der Iminodipropionsäure wird mit so viel Ammoniak versetzt, bis alles in Lösung geht, die filtrierte Lösung völlig eingedunstet und das violettblaue Additionsprodukt an der Luft getrocknet.[1])

Analyse des im Vakuum über Chlorcalcium (8 Stunden) getrockneten Salzes:

10,29 mg gaben 1,030 ccm N bei 20° und 722 mm.
15,80 mg gaben 4,88 mg CuO.
138,31 mg verloren bei 90° 9,44 mg H_2O.

[1]) Analyse des lufttrockenen Salzes: 9,40 mg gaben 0,811 ccm N bei 18° und 720 mm, entsprechend 9,59 % N. Berechnet für den Körper mit 2 Mol. Wasser: 10,15 % N. 30,61 mg gaben 9,14 mg CuO, entsprechend 23,86 % Cu; berechnet 23,03 % Cu.

Berechnet für $C_6H_{12}O_4N_2Cu + H_2O$ (M.-G. 258):		Gefunden:
N	10,86	11,08 %
Cu	24,64	24,67 „
H_2O	6,98	6,83 „ .

Löst man das neutrale Kupfersalz der Iminodipropionsäure in wenig konzentriertem Ammoniak unter Erwärmen auf, versetzt die blaue filtrierte Lösung mit der zehnfachen Menge Alkohol und fällt dann mit Äther aus, so erhält man Kryställchen desselben Additionsproduktes. Diese enthalten lufttrocken $1^1/_2$ Mol. H_2O, wie nachstehende Analyse zeigt.

I. 4,98 mg gaben 0,484 ccm N bei 19° und 704 mm.
10,1 mg gaben 3,02 mg CuO.
17,32 mg verloren bei 110° 1,66 mg H_2O.
II. 8,72 mg gaben 2,61 mg CuO.

Berechnet für $C_6H_{12}O_4N_2Cu + 1^1/_2H_2O$ (M.-G. 267):		Gefunden: I.	II.
N	10,49	10,52	— %
Cu	23,81	23,89	23,91 „
H_2O	10,11	9,58	— „ .

Addition von Ammoniak an das Kupfersalz der Nitroiminodipropionsäure,

$$NO_2 . N[CH(CH_3) . COO]_2Cu\begin{matrix}NH_3\\NH_3\end{matrix} + 2\,H_2O .$$

Das Kupfersalz der Nitroiminodipropionsäure wird in Ammoniak gelöst und die filtrierte blaue Lösung zur Trockne verdunsten gelassen. Das feste Additionsprodukt ist von violettblauer Farbe.

Analyse des lufttrockenen Salzes:

I. 6,43 mg gaben 0,945 ccm N bei 18° und 722 mm.
19,31 mg gaben 4,63 mg CuO.
17,73 mg verloren bei 100° 1,83 mg H_2O.
II. 4,63 mg gaben 0,688 ccm N bei 18° und 719 mm.
12,84 mg gaben 3,055 mg CuO.

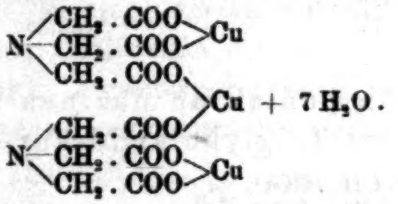
Berechnet für $C_6H_{14}O_6N_4Cu + 2H_2O$ (M.-G. 337,58):		Gefunden: I.	II.
N	16,60	16,37	16,49 %
Cu	18,83	19,15	19,01 „
H_2O	11,66	10,31	— „ .

Analyse des wasserfreien Salzes:

6,01 mg gaben 1,016 ccm N bei 17° und 700 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	18,33	18,56 %.

Neutrales Kupfersalz der Triglykolamidsäure,

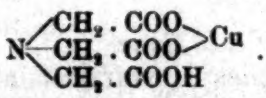


2 g der Nitrilosäure werden in heißem Wasser gelöst und mit einem Überschuß von Kupferoxyd in einer Porzellanschale gekocht. Die noch heiße, blaue Lösung wird filtriert und das Filtrat zur Krystallisation stehen gelassen. Nach einigen Stunden krystallisiert das Kupfersalz in prachtvollen, blaß blaugrünen Nädelchen aus. Diese wurden zur Analyse an der Luft getrocknet.

8,90 mg gaben 0,336 ccm N bei 17° und 729 mm.
8,34 mg gaben 2,88 mg CuO.
31,92 mg verloren bei 160° 5,67 mg H_2O. Über 160° wird das Salz zersetzt.

Berechnet für $C_{12}H_{12}O_{12}N_2Cu_3 + 7H_2O$ (M.-G. 693):		Gefunden:
N	4,04	4,28 %
Cu	27,52	27,69 „
H_2O	18,18	17,74 „ .

Saures Kupfersalz der Triglykolamidsäure,

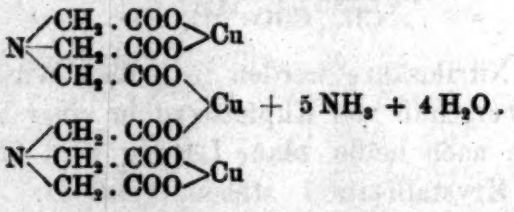


1 g der Nitrilosäure wird mit wenig Wasser übergossen und erhitzt, bis alles in Lösung geht. Zu der heißen Lösung gibt man 0,5 g Kupferoxyd und erhitzt so lange, bis fast alles Kupferoxyd verschwindet. Die filtrierte blaue Flüssigkeit wird auf dem Wasserbade zur Hälfte eingedampft und zur Krystallisation stehen gelassen. Nach einiger Zeit fällt ein blaßblaues, mikrokrystallinisches Pulver aus. Das lufttrockene Salz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 3,84 mg gaben 0,196 ccm N bei 19° und 724 mm.
12,99 mg gaben 4,12 mg CuO.
II. 5,15 mg gaben 0,249 ccm N bei 20° und 718 mm.
45,26 mg gaben 14,36 mg CuO.

Berechnet für $C_6H_7O_6NCu$ (Mol.-Gew. 252,57):		Gefunden: I.	II.
N	5,54	5,68	5,32 %
Cu	25,17	25,34	25,33 „ .

Addition von Ammoniak an das neutrale Kupfersalz der Triglykolamidsäure,



$$+ 5\,NH_3 + 4\,H_2O.$$

Das neutrale Kupfersalz der Nitrilosäure wird in wenig Ammoniak gelöst, von Ungelöstem abfiltriert und das Filtrat zur Trockne verdunsten gelassen. Man erhält eine glasige, violettstichig blaßblaue Krystallkruste. Sie wurde verrieben und lufttrocken analysiert.

I. 8,34 mg gaben 0,999 ccm N bei 19° und 712 mm.
24,28 mg gaben 8,04 mg CuO.
43,64 mg verloren bei 110° 4,42 mg H_2O.
II. 7,21 mg gaben 0,857 ccm N bei 17° und 706 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{27}O_{12}N_7Cu_3 + 4\,H_2O$ (M.-G. 723,87):		Gefunden: I.	II.
N	13,54	13,12	13,00 %
Cu	26,35	26,46	— „
H_2O	9,94	10,13	— „ .

Zürich, Chemisches Universitätslaboratorium.

Thermochemische Studien;

von

Daniel Lagerlöf.

Eine neue, wertvolle Bestätigung meiner Berechnung der Verbrennungswärmen der Paraffine, C_nH_{2n+2}.[1]

Das Tabellenwerk von Landolt-Börnstein-Roth (1912) enthält experimentelle Daten von Richards und Jesse über die Verbrennungswärmen einer interessanten Reihe isomerer Octane, C_8H_{18}. Die Beobachtungen laden zu einer Erörterung vom Gesichtspunkte der Konfiguration aus ein. Vorläufig interessiert mich indessen die von Richards und Jesse gemessene Verbrennungswärme des normalen Octans,

$$^{p}f_{fl.}\,n.C_8H_{18} = 1303{,}1\ \text{Kal.},$$

von Roth in kg-Kal. pro Mol. aus dem von Richards und Jesse in kg-Joules angegebenen Werte (11394) umgerechnet.[2]

In meiner früheren Abhandlung findet man in der Tabelle für *n*-Octan in Gasform den berechneten Wert

$$^{p}f_{g.} = 1311{,}56\ \text{Kal.},$$

welcher — nach Abzug der berechneten molekularen Dampfbildungswärme, 8,1 Kal. — die ber. $^{p}f_{fl.} = 1303{,}46$ Kal. ergibt und also vom exp. Werte um nur 0,36 Kal. ($< 1/3$ pro Mille) abweicht. Wegen der unvermeidlichen exp. Fehler betrachte ich die beiden Werte als identisch. Da nun in dem von mir berechneten Wert die Wärmeenergie der einfachen Kohlenstoffbindungen mit dem Betrag $\Sigma w_1' = 12{,}37$[3] Kal. als Glied eingeht (vgl. ebenda), so halte ich für wiederum in überzeugender Weise dargetan, daß meine Hypothese,

$$w'_{m-1} = \frac{7{,}2}{m}\ \text{Kal.},$$

[1] Vgl. dies. Journ. [2] 70, 544 (1904).

[2] Mit dem Umrechnungsfaktor 4189.

[3] = 1311,56 − red. $f C_8H_8$ (Tab.) = 1311,56 − 1299,19 = 12,37.

für die Wärmewerte der einfachen Kohlenstoffbinbindungen der normalen Grenzkohlenwasserstoffe, und daß meine Fundamentalkonstanten

$$fC = 97{,}2, \quad fH_2 = 68{,}4 \quad \text{bzw.} \quad fh_c = 28{,}8 \text{ Kal.}$$

sämtlich richtig sind. Denn aus Richards und Jesses Werten der f der isomeren Kohlenwasserstoffe C_8H_{18}, nämlich 1301,7, 1304,5 1302,3 und 1300,9 Kal.[1]), ergibt sich, daß eine rein zufällige Übereinstimmung hier ausgeschlossen ist, und nach Roths Auseinandersetzungen[2]) über die Arbeitsweise von Richards und Jesse scheinen ihre experimentellen Daten Vertrauen zu verdienen.

Auch Zubows experimenteller Wert für ${}^p f_{fl.}$ *n*-Octan, nämlich 1314,9 Kal., erhält, wenn man denselben nach Roths generellem Vorschlag für Zubows Werte durch Division mit 1,007 umrechnet, einen Wert von 1305,8 Kal., welcher ebenfalls auf die Richtigkeit des von mir früher berechneten Wertes hinweist.

Anmerkung: In meinen 6 Bezeichnungen für die verschiedenen Verbrennungswärmen, nämlich ${}^p f_{f.}$, ${}^p f_{fl.}$, ${}^p f_{g.}$, ${}^v f_{f.}$, ${}^v f_{fl.}$, ${}^v f_{g.}$, von denen die drei ersten des öfteren zur Anwendung kommen, bedeuten p bzw. v „bei konstantem Druck" bzw. „bei konstantem Volumen", sowie f., fl. und g. die drei Aggregatzustände.

Drottningholm, September 1917.

---

[1]) Aus den von Richards u. Jesse angegebenen kg-Joules umgerechnet, mit dem Umrechnungsfaktor 4179.

[2]) Ann. Chem. 407, 112—133 (Roth), 134—145 (Roth u. Wallach), 145—175 (Roth und v. Auwers) (1914).